Impactos das Tecnologias na Engenharia de Materiais e Metalúrgica 2

Henrique Ajuz Holzmann
(Organizador)

Atena
Editora
Ano 2021

Impactos das Tecnologias na Engenharia de Materiais e Metalúrgica 2

Henrique Ajuz Holzmann
(Organizador)

Atena
Editora
Ano 2021

Ciências Exatas e da Terra e Engenharias

Editora Chefe
Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira
Assistentes Editoriais
Natalia Oliveira
Bruno Oliveira
Flávia Roberta Barão
Bibliotecária
Janaina Ramos
Projeto Gráfico e Diagramação
Natália Sandrini de Azevedo
Camila Alves de Cremo
Luiza Alves Batista
Maria Alice Pinheiro
Imagens da Capa
Shutterstock
Edição de Arte
Luiza Alves Batista
Revisão
Os Autores

2021 *by Atena Editora*
Copyright © Atena Editora
Copyright do Texto © 2021 Os autores
Copyright da Edição © 2021 Atena Editora
Direitos para esta edição cedidos à Atena Editora pelos autores.

Todo o conteúdo deste livro está licenciado sob uma Licença de Atribuição *Creative Commons*. Atribuição-Não-Comercial-NãoDerivativos 4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0).

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos autores, inclusive não representam necessariamente a posição oficial da Atena Editora. Permitido o *download* da obra e o compartilhamento desde que sejam atribuídos créditos aos autores, mas sem a possibilidade de alterá-la de nenhuma forma ou utilizá-la para fins comerciais.

Todos os manuscritos foram previamente submetidos à avaliação cega pelos pares, membros do Conselho Editorial desta Editora, tendo sido aprovados para a publicação com base em critérios de neutralidade e imparcialidade acadêmica.

A Atena Editora é comprometida em garantir a integridade editorial em todas as etapas do processo de publicação, evitando plágio, dados ou resultados fraudulentos e impedindo que interesses financeiros comprometam os padrões éticos da publicação. Situações suspeitas de má conduta científica serão investigadas sob o mais alto padrão de rigor acadêmico e ético.

Conselho Editorial
Ciências Humanas e Sociais Aplicadas
Prof. Dr. Alexandre Jose Schumacher – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Paraná
Prof. Dr. Américo Junior Nunes da Silva – Universidade do Estado da Bahia
Prof. Dr. Antonio Carlos Frasson – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Atena Editora
Ano 2021

Impactos das tecnologias na engenharia de materiais e metalúrgica 2

Editora Chefe: Profª Drª Antonella Carvalho de Oliveira
Bibliotecária: Janaina Ramos
Diagramação: Camila Alves de Cremo
Correção: Giovanna Sandrini de Azevedo
Edição de Arte: Luiza Alves Batista
Revisão: Os Autores
Organizador: Henrique Ajuz Holzmann

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

I34 Impactos das tecnologias na engenharia de materiais e metalúrgica 2 / Organizador Henrique Ajuz Holzmann. – Ponta Grossa - PR: Atena, 2021.

Formato: PDF
Requisitos de sistema: Adobe Acrobat Reader
Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia
ISBN 978-65-5706-731-4
DOI 10.22533/at.ed.314211901

1. Metalurgia. 2. Engenharia de Materiais e Metalúrgica. 3. Tecnologias. I. Holzmann, Henrique Ajuz (Organizador). II. Título.

CDD 669

Elaborado por Bibliotecária Janaina Ramos – CRB-8/9166

Atena Editora
Ponta Grossa – Paraná – Brasil
Telefone: +55 (42) 3323-5493
www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br

Atena Editora
Ano 2021

DECLARAÇÃO DOS AUTORES

Os autores desta obra: 1. Atestam não possuir qualquer interesse comercial que constitua um conflito de interesses em relação ao artigo científico publicado; 2. Declaram que participaram ativamente da construção dos respectivos manuscritos, preferencialmente na: a) Concepção do estudo, e/ou aquisição de dados, e/ou análise e interpretação de dados; b) Elaboração do artigo ou revisão com vistas a tornar o material intelectualmente relevante; c) Aprovação final do manuscrito para submissão.; 3. Certificam que os artigos científicos publicados estão completamente isentos de dados e/ou resultados fraudulentos; 4. Confirmam a citação e a referência correta de todos os dados e de interpretações de dados de outras pesquisas; 5. Reconhecem terem informado todas as fontes de financiamento recebidas para a consecução da pesquisa.

Ciências Exatas e da Terra e Engenharias

Atena Editora
Ano 2021

APRESENTAÇÃO

No atual cenário mundial, onde se exige cada vez mais competitivaidade empresarial, buscar a redução de custos aliadas e a melhoria de qualidade é quase que uma exigencia para se manter ativo no mercado. Desta forma a multidiciplinaridade é quase que obrigatória aos profissionais das áreas de engenharia, transitando entre conceito e prática, tendo um viés humano e técnico.

Neste sentido este livro traz capítulos ligados a teoria e prática em um caráter multidisciplinar, apresentando de maneira clara e lógica conceitos pertinentes aos profissionais das mais diversas áreas do saber. Apresenta temas relacionados a área de engenharia mecânica e materiais, dando um viés onde se faz necessária a melhoria continua em processos, projetos e na gestão geral no setor fabril.

Destaca-se a apresentação das áreas da engenharia de materiais com o desenvolvimento e melhoria de produtos já existentes ou de novos produtos. De abordagem objetiva e prática a obra se mostra de grande relevância para graduandos, alunos de pós-graduação, docentes e profissionais, apresentando temáticas e metodologias diversificadas, em situações reais.

Aos autores, agradeço pela confiança e espirito de parceria.

Boa leitura

Henrique Ajuz Holzmann

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1

ESTUDO DA CORROSÃO DE AÇO CARBONO EM DIFERENTES MEIOS E O TRATAMENTO POR ELETRÓLISE

Data de aceite: 04/01/2021
Data de submissão: 30/04/2020

Matheus Assumpção Ventura
Universidade do Grande Rio "Professor José de Souza Herdy" – Unigranrio
Duque de Caxias – Rio de Janeiro
http://lattes.cnpq.br/6399286173357988

Lorrana Marchon Silva das Neves
Universidade do Grande Rio "Professor José de Souza Herdy" – Unigranrio
Duque de Caxias – Rio de Janeiro
http://lattes.cnpq.br/2905362406991451

Marlon Demauir Cozine Silva
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Rio de Janeiro – Rio de Janeiro
http://lattes.cnpq.br/4140405085049596

RESUMO: Vários materiais que são usados no cotidiano do ser humano estão sujeitos a sofrer corrosão, principalmente as ligas metálicas e os metais. A corrosão é um processo espontâneo que pode ser definida, num conceito geral, como a degradação do material que está inserido em algum ambiente, sendo esse ambiente químico, eletroquímico ou associado ou não a esforços mecânicos. Desde a descoberta até os dias de hoje, vem se estudando formas para aumentar a resistência dos materiais, evitar a ação corrosiva nos mesmos e modos de tratamento anticorrosivo. O objetivo central desse projeto é o estudo da ação corrosiva de aço carbono em três diferentes meios corrosivos, água do mar, água destilada e solução de ácido clorídrico, a análise para saber os tipos de corrosão ocorridos em cada um dos materiais e o tratamento da corrosão através da eletrólise.

PALAVRAS-CHAVE: Corrosão; eletrólise; aço carbono.

THE STUDY OF CARBON STEEL CORROSION IN DIFFERENT MEANS AND ELECTROLYSIS TREATMENT

ABSTRACT: Many materials that are used in the daily life of human beings are subject to corrosion, mainly metal alloys and metals. Corrosion is a spontaneous process that can be defined, in a general concept, as the degradation of the material that is inserted in some environment, whether this environment is chemical, electrochemical or associated or not with mechanical efforts. Since the discovery to the present day, many ways have been studied to increase the resistance of materials, prevent corrosive action on them and ways of anticorrosive treatment. The central objective of this project is the study of the corrosive action of carbon steel in three different corrosive means, sea water, distilled water and hydrochloric acid solution, and the analysis to know the types of corrosion that have occurred in each of the materials and the treatment of corrosion through electrolysis.

KEYWORDS: Corrosion; carbon steel; electrolysis.

1 I INTRODUÇÃO

A tecnologia nos permite diariamente fazer simulações, projetar equipamentos,

estudar outras formas de tecnologia entre outros, porém sabe-se que toda matéria tem sua limitação.

A corrosão sempre foi um caso de grande importância de estudos em vários campos da ciência, pois a partir desses estudos pode-se identificar e procurar meios para que a ação corrosiva seja mínima e que não venha a prejudicar a durabilidade dos equipamentos, máquinas, estruturas e evitar consequências de natureza econômica, tais como, substituição do equipamento, a paralisação ocasionada pela ação corrosiva, perda da eficiência de equipamentos e a contaminação ou até a perda de produtos. Uma forma de se minimizar a ação corrosiva é o estudo dos meios corrosivos em que o material em questão está inserido e, também, no projeto de fabricação do material. Vários setores industriais podem ser prejudicados por causa da corrosão, como por exemplo, a indústria petroquímica, naval, de construção civil, química e entre várias outras atividades (GENTIL, 2012).

Dependendo do meio onde está ocorrendo à corrosão, um tipo específico será predominante no material, como por exemplo, o aço carbono em meio ácido pode vir sofrer corrosão de vários tipos, entre as mais comuns pode-se destacar a corrosão uniforme, alveolar e por pites. A corrosão uniforme acontece em toda superfície, fazendo com que tenha perda de espessura ou desgaste ao longo do material. A corrosão alveolar produz no material escavações que pode-se assemelhar com alvéolos e apresentam um fundo arredondado com profundidade menor que seu diâmetro. Já a corrosão por pites, são cavidades que tem o fundo angular e podem ser um pouco difíceis de identificar por serem muito pequenos (GENTIL, 2012) (JAMBO & FÓFANO, 2008).

É de conhecimento geral a existência de vários tipos de corrosão em diferentes meios e, também, a existência de vários métodos para o tratamento do material em questão, um desses tratamentos é a eletrólise. A eletrólise é um método de tratamento do material que consiste numa reação de oxirredução provocada pela passagem da corrente elétrica (USBERCO & SALVADOR, 2013).

Este trabalho tem como seu objetivo analisar os tipos de corrosão ocorridas em aço carbono em três distintos meios: água do mar, solução de ácido clorídrico e água destilada, avaliar a massa final e por fim tratar, por eletrólise, a amostra com maior perda de massa.

2 | METODOLOGIA

Foram utilizadas 12 amostras de aço carbono, onde cada amostra foi devidamente medida, pesada, lavada e limpa, até que não restasse nenhum resíduo que pudesse interferir no experimento.

As amostras foram divididas em três grupos, onde cada grupo continha quatro amostras, nos meios: água do mar, solução ácida de ácido clorídrico e água destilada. Os materiais foram imersos em recipientes e foram vedados por filme plástico, para não terem influência do ar e devidamente numerado para o controle da análise.

Os recipientes foram guardados no laboratório de engenharia química da universidade Unigranrio e a cada 15 dias fora feito a retirada de uma amostra de cada meio. Após a retirada de todas as amostras, foi utilizada a última amostra retirada da solução ácida para o tratamento por eletrólise.

2.1 Material Utilizado

O material utilizado para esse experimento foi o aço carbono que é um produto siderúrgico obtido por via líquida através da fusão do ferro como componente básico e acrescentado o carbono com um teor em até 2 % resultando em uma liga Ferro-Carbono. Há mais alguns materiais nessa liga, como: manganês, níquel, volfrâmio, fósforo, cromo, enxofre entre outros elementos e alguns resíduos do processo de fabricação (CHIAVERINI, 1982). Suas medidas e o ambiente onde foram imersos podem ser observados na Tabela 1.

Amostras	Tamanho (mm)	Ambiente
1	155 x 8,1 x 4,1	Solução ácida
2	161 x 8,1 x 4,1	Solução ácida
3	159 x 8,1 x 4,1	Solução ácida
4	155 x 8,1 x 4,1	Solução ácida
5	157 x 8,1 x 4,1	Água destilada
6	159 x 8,2 x 4,2	Água destilada
7	161 x 8,1 x 4,2	Água destilada
8	159 x 8,1 x 4,2	Água destilada
9	160 x 8,0 x 4,1	Água do mar
10	159 x 8,1 x 4,1	Água do mar
11	161 x 8,1 x 4,1	Água do mar
12	159 x 8,1 x 4,2	Água do mar

Tabela 1 – Medidas e os ambientes em que as amostras foram imersas.

Fonte: Medidas realizadas em laboratório (Universidade do Grande Rio – Unigranrio) pelos autores

2.2 Meios Utilizados

A água do mar foi coletada na praia da Barra da Tijuca, RJ (Latitude: 23°00’42,62’’; Longitude: 43°21’54,78’’), a água destilada foi obtida no laboratório de engenharia química da Universidade do Grande Rio, RJ, e a solução ácida foi preparada no laboratório da mesma, utilizando 1 litro de água para 100 ml de ácido clorídrico.

3 I RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após 15 dias do início do experimento, foram retiradas uma amostra de cada meio e levadas, diretamente, a estufa para a realização da secagem. Optou-se por não lavá-las após a retirada dos meios, a fim de preserva as condições de teste. A secagem fora feita a uma temperatura de 80°C, durante 10 minutos, para que não restasse nenhuma gotícula dos meios. Após a secagem, foram realizados os procedimentos de análise, pesagem e medição. O mesmo fora feito com as amostras nos outros dias até a retirada da última amostra. Na Tabela 2 são expostos os resultados iniciais e finais de cada amostra e suas perdas de massa nos diferentes meios.

Meios	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Perda de massa (g)
Água do Mar	37,461	37,426	0,035
Água do Mar	35,587	35,529	0,058
Água do Mar	36,194	36,130	0,064
Água do Mar	35,687	35,575	0,112
Água destilada	36,316	35,890	0,426
Água destilada	37,106	36,376	0,730
Água destilada	37,763	36,957	0,806
Água destilada	36,643	35,652	0,991
Solução ácida	35,923	31,364	4,296
Solução ácida	36,424	32,110	4,314
Solução ácida	37,061	32,276	4,785
Solução ácida	36,218	30,954	5,264

Tabela 2 – Comparação da pesagem inicial e final com sua respectiva perda de massa nos diferentes meios.

Fonte: Pesagens realizadas em laboratório (Universidade do Grande Rio – Unigranrio) pelos autores

Os Gráficos 1, 2 e 3 são baseados na Tabela 1. Fora feito em barras, com intuito de uma melhor visualização, comparando os números de dias com as respectivas perdas de massa.

Água do Mar

	15	30	45	60
Peso Inical (g)	37.461	35.587	36.194	35.687
Peso Final (g)	37.426	35.529	36.130	35.575
Perda de Massa (g)	0.035	0.058	0.064	0.112

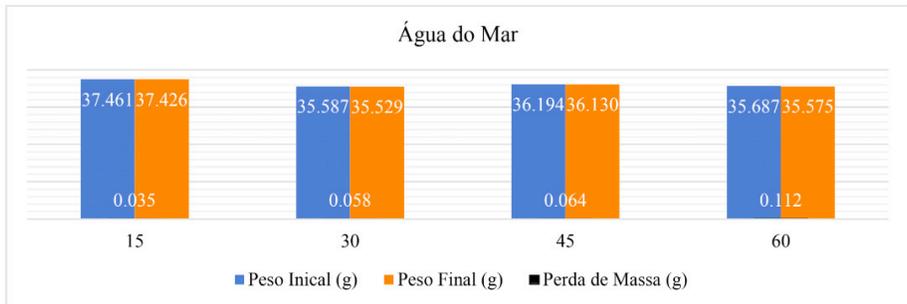



Gráfico 1 – Comparação da pesagem inicial e final com sua perda de peso em água do mar.

Fonte: Elaborado pelos autores

Solução Ácida

	15	30	45	60
Peso Inicial (g)	35.923	36.424	37.061	36.218
Peso Final (g)	31.364	32.110	32.276	30.954
Perda de Massa (g)	4.269	4.314	4.785	5.264

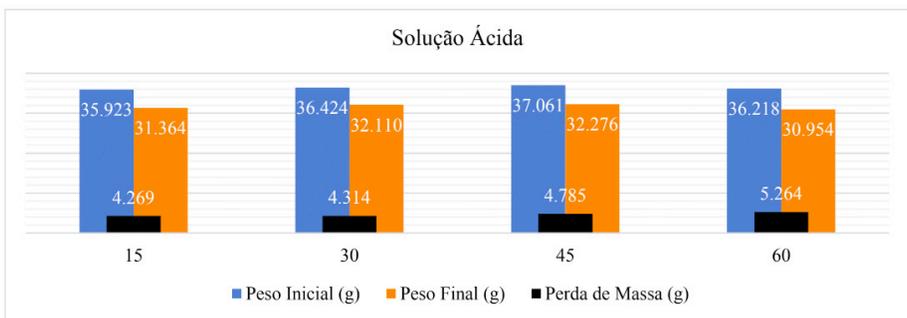



Gráfico 2 – Comparação da pesagem inicial e final com sua perda de peso numa solução ácida.

Fonte: Elaborado pelos autores

Água Destilada

	15	30	45	60
Peso Inical (g)	36.316	37.106	37.763	36.643
Peso Final (g)	35.890	36.376	36.957	35.652
Perda de Massa (g)	0.426	0.730	0.806	0.991

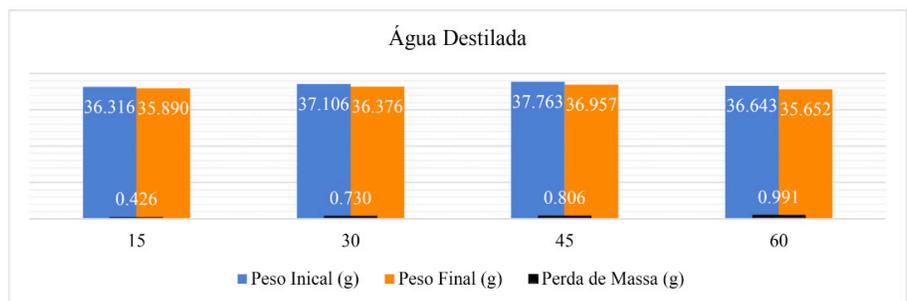



Gráfico 3 – Comparação da pesagem inicial e final com sua perda de peso em água destilada.

Fonte: Elaborado pelos autores

Como visto no Gráfico 2, a maior perda de massa do aço carbono foi na solução ácida. Isto acontece, pois o ácido clorídrico, em grandes concentrações, torna-se agressivo demais para os metais. O pH e a temperatura da água também são grandes fatores para

causar a severa corrosão no aço carbono (PELLICCIONE *et al*, 2012).

Já no Gráfico 3, que representa a água destilada, pode-se notar uma perda bem maior de massa do que no Gráfico 1, que representa a água do mar. De acordo com a literatura, a água do mar deveria apresentar uma ação corrosiva muito maior do que a água destilada, pois a ação corrosiva da água do mar é inicialmente determinada pela sua salinidade, porém não só o sal determina a ação corrosiva da água do mar, pois a mesma é muito complexa, pois é constituída por uma gama de materiais, como: soluções de sais, gases, matéria orgânica entre outros. Já a água destilada se obtém a partir do processo de destilação, onde irá proporcionar uma separação de uma quantidade de sais minerais presentes na água comum (GENTIL, 2012) (PELLICCIONE *et al*, 2012).

Comparando os resultados obtidos com a literatura, algumas hipóteses foram levantadas a fim de explicar o porquê à água do mar corroeu menos que a água destilada:

- A água do mar de onde foi tirada poderia conter contaminantes que causaram mudanças em seu aspecto corrosivo;
- A água destilada poderia não estar totalmente pura, como se deveria ser;
- A oscilação de temperatura no ambiente (laboratório) pode ter influenciado na ação corrosiva devido aos aparelhos de ar condicionado.

Após as análises de perda de massa, fora feito um ensaio visual a fim de identificar, a olho nu, os tipos de corrosão ocorridas nas amostras. Na Figura 1 foi identificado vários tipos de corrosão, sendo elas a corrosão uniforme, alveolar e por pites.

15

30

45

60

Figura 1: Corrosão em meio ácido.

Fonte: Elaborado pelos autores

Nas Figuras 2 e 3 houveram os mesmos tipos de corrosão que houveram na Figura 1, entretanto com menos severidade.

Figura 2: Corrosão em meio ácido.

Fonte: Elaborado pelos autores.

Figura 3: Corrosão em água destilada

Fonte: Elaborado pelos autores.

Numa segunda etapa do experimento, utilizou-se a última amostra retirada do meio ácido para o tratamento por eletrólise, pois foi a que mais sofreu com a ação corrosiva, mudando bastante do seu aspecto inicial.

Em um recipiente de vidro, adicionou-se 600ml de água e 200g de cloreto de sódio. Utilizou-se uma fonte de 8,5V e conectou-se em suas extremidades, com auxílio de garras tipo jacaré, sendo o metal de sacrifício, com peso de 54,128g, conectado na parte positivo e a amostra a ser tratada, na parte negativa. Foi deixado em processo durante duas horas e meia.

Notou-se que assim que a fonte fora plugada numa corrente elétrica, a amostra começou a borbulhar e soltar gases tóxicos e, após uns instantes, também notou-se que à água teve uma mudança de cor ao longo do tempo em que a fonte esteve plugada à corrente elétrica.

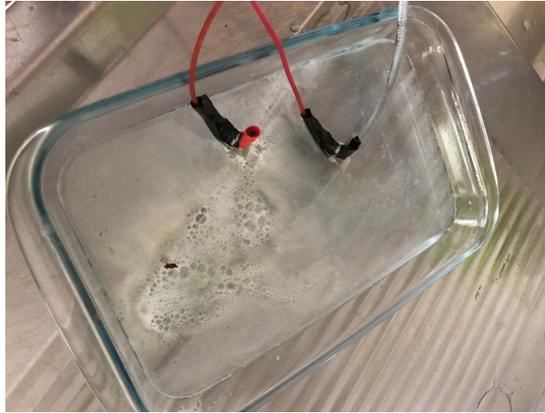



Figura 4 – Equipamento para o tratamento por eletrólise.

Fonte: Elaborado pelos autores

Após duas horas e meia, a amostra foi retirada, lavada até a retirada total dos resíduos e viu-se uma grande diferente entre o aspecto inicial e final. Na Figura 5, é exposto o resultado o experimento e na Figura 6 é exposto ao como ficou o metal de sacrifício após o tratamento.

Figura 5 – Resultado da ação corrosiva da solução ácida e o tratamento por eletrólise.

Fonte: Elaborado pelos autores

Figura 6 – Resultado do antes e depois do metal de sacrifício.

Fonte: Elaborado pelos autores

Este tratamento é eficaz, sendo notório que houve mudanças no aspecto da superfície da amostra, mesmo estando bem danificada.

REFERÊNCIAS

Chiaverini, V. (1982). Aços e Ferros Fundidos. São Paulo: ABM–Associação Brasileira de Metais.

Gentil, V. (2012). **Corrosão**. 6ª edição. Rio de Janeiro: LTC.

Jambo, H. C., & Fófano, S. (2008). **Corrosão: Fundamentos, monitoração e controle**. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna.

Marcolino, J. P., Gomes, T., Barbosa, G., & Lucas, M. (2016). **ANÁLISE DE SISTEMAS DE CORROSÃO EM DIFERENTES MEIOS**.

Pelliccione, A. d., Luiz Rezende Galvão, J., Mello, L. A., & Rezende Galvão, J. L. (2012). **Análise de Falhas em Equipamentos de Processo: mecanismos de danos e casos práticos**. Rio de Janeiro: Editora Interciência.

Usberco, J., & Salvador, E. (2013). **Química: Volume Único**. São Paulo: Saraiva.

CAPÍTULO 2

CORRELAÇÃO ENTRE VARIÁVEIS TÉRMICAS DE SOLIDIFICAÇÃO COM DUREZA E MICROESTRUTURA DO LATÃO $\alpha + \beta$ CU- 42% ZN

Data de aceite: 04/01/2021
Data de submissão: 06/11/2020

Paulo Kazuto Suyama Junior
Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia de São Paulo
São Paulo – SP
http://lattes.cnpq.br/2458163713497981

Givanildo Alves dos Santos
Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia de São Paulo
São Paulo – SP
http://lattes.cnpq.br/0046237693009702

Francisco Yastami Nakamoto
Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia de São Paulo
São Paulo – SP
http://lattes.cnpq.br/1314950090980188

Márcio Rodrigues da Silva
Termomecanica São Paulo SA
São Bernardo do Campo – SP
http://lattes.cnpq.br/8275374225297308

Vinicius Torres dos Santos
Termomecanica São Paulo AS
Universidade Presbiteriana Mackenzie
São Paulo – SP
http://lattes.cnpq.br/5999855342195422

Antonio Tadeu Rogerio Franco
Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia de São Paulo
São Paulo - SP
http://lattes.cnpq.br/0574745181552046

Maurício Silva Nascimento
Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologia de São Paulo
São Paulo – SP
http://lattes.cnpq.br/0654610769101785

Antonio Augusto Couto
Universidade Presbiteriana Mackenzie
http://lattes.cnpq.br/2893737202813850

RESUMO: Este estudo tem o propósito de avaliar a influência das variáveis térmicas de solidificação na liga de latão α-β Cu-42%Zn correlacionando com a microestrutura e a propriedade mecânica obtida após a formação da peça. As variáveis térmicas de solidificação são representadas pela taxa de resfriamento e a velocidade da isoterma *liquidus*. Para obtenção destas variáveis, utilizou-se um dispositivo de solidificação unidirecional ascendente sob condições não estacionários de fluxo de calor, sendo que a extração de calor é feita por meio de uma base de grafite do fabricante Toyo Tanso série IG11 refrigerada à água. Para caracterização microestrutural, utilizou-se microscopia óptica onde avaliou-se a fração volumétrica da fase β por meio do software Metalografic MDA Electron. A propriedade mecânica foi avaliada por meio do ensaio de dureza na escala Brinell em toda extensão longitudinal da peça solidificada. O resultado deste trabalho demonstra que a fração volumétrica da fase β e a dureza reduzem com o decréscimo da taxa de resfriamento e com a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*.
PALAVRAS-CHAVE: Latão Cu-42%Zn,

Solidificação, Microestrutura, Dureza.

CORRELATION BETWEEN THERMAL VARIABLES OF SOLIDIFICATION WITH HARDNESS AND MICROSTRUCTURE OF BRASS α + β CU- 42% ZN

ABSTRACT: This paper has the purpose of evaluating the influence of thermal solidification variables on the brass alloy α-β Cu-42% Zn correlating with the microstructure and the mechanical properties obtained after the workpiece formation. The solidification thermal variables are represented by the cooling rate and the liquidus isotherm velocity. To obtain these variables, an upward unidirectional solidification device was used under non-stationary heat flow conditions, and the heat extraction was carried out by means of a graphite base from the manufacturer Toyo Tanso IG11 water-cooled series. For microstructural characterization, optical microscopy was used where the volumetric fraction of the β phase was evaluated by means of the software Metalografic MDA Electron. The mechanical properties were evaluated by means of the Brinell hardness test in all longitudinal extensions of the solidified part. The result of this paper demonstrates that the volumetric fraction of the β phase and the hardness reduce with the decrease of the cooling rate and with the velocity of the liquidus isotherm.
KEYWORDS: Brass Cu-42% Zn, Solidification, Microstructure, Hardness.

1 I INTRODUÇÃO

O cobre tem número atômico 29, massa molecular de 63,54 e estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC). É um elemento de transição e, por ser um metal nobre, conta com propriedades semelhantes às da prata e do ouro. Sua excelente condutividade, maleabilidade e resistência à corrosão derivam da origem elementar do cobre, e sua densidade é de 8,89 g/cm³ (0,321 lb/pol³). Seu ponto de fusão está na ordem de 1083°C (Mendenhall, 1986 apud Santos et al.,2018).

O cobre e suas ligas constituem um dos principais grupos de metais comerciais, os quais vêm sendo amplamente utilizados na indústria, devido à sua excelente condutividade elétrica e térmica, além de elevada resistência à corrosão. O cobre comercialmente puro é muito utilizado para fabricação de fios e cabos, contatos elétricos, e vários outros componentes condutores de energia elétrica. O cobre ligado a outros elementos forma ligas, como os latões binários, os quais são formados pela adição de Zinco no Cobre, expandindo o campo de aplicação do cobre (ASM, 1992).

Na tabela 1 a seguir é possível notar as composições químicas das principais ligas de latão binárias comercialmente utilizadas na fabricação de chapas laminadas direcionadas para fabricação de peças obtidas por processo de conformação mecânica.

	Elementos (%p)			
	Cu	**Pb**	**Fe**	**Zn**
UNS C23000	84,0 a 86,0	0,05 máx	0,05 máx	
UNS C26000	68,5 a 71,5	0,05 máx	0,05 máx	
UNS C26800	64,0 a 68,5	0,09 máx	0,05 máx	Restante
UNS C27200	62,0 a 65,0	0,07 máx	0,07 máx	
UNS C28000	59,0 a 63,0	0,09 máx	0,07 máx	

Tabela 1 - Principais ligas de latão binários comercialmente utilizadas (ASTM, B36).

O diagrama de fase do sistema Cu-Zn ilustrado a seguir mostra a presença das fases em função do percentual de Zinco. Pode-se notar que percentuais acima de aproximadamente 39% tem-se a presença da fase β, a qual é representada morfologicamente por precipitados e estes apresentam estrutura cristalina cúbica de corpo centrado.

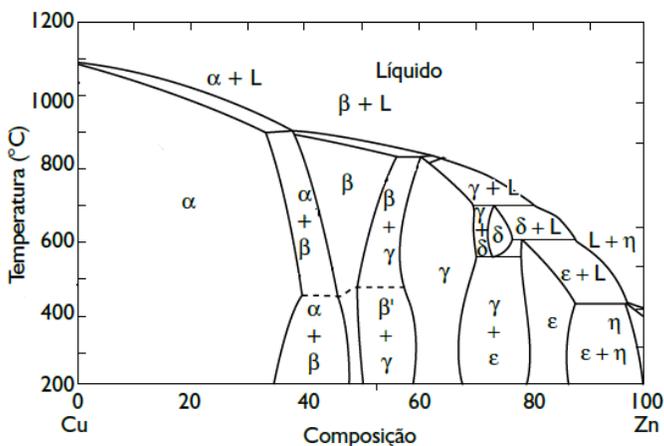



Figura 1 - Diagrama de fase do sistema Cu-Zn (Adaptado Rowley, 1984)

A figura 2 a seguir ilustra uma microestrutura referente a um latão α, representado por uma composição química na proporção nominal de 70% de Cobre e 30% de Zinco e uma microestrutura referente a um latão α + β, representado por uma composição química na proporção nominal de 60% de Cobre e 40% de Zinco.

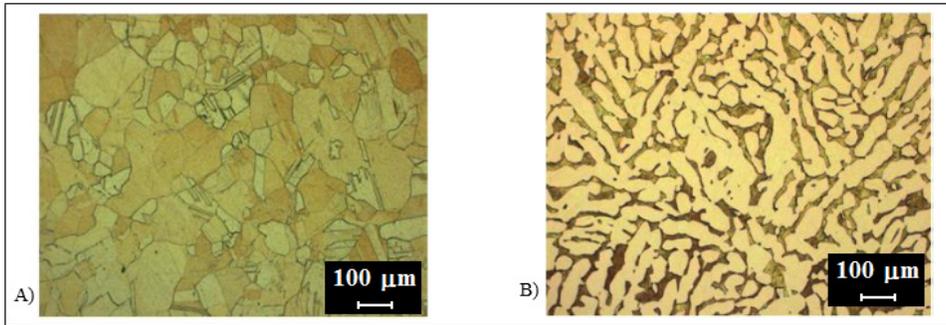



Figura 2 – (A) Microestrutura do latão α Cu-Zn30% tratado termicamente; (B) Microestrutura do latão α + β Cu-Zn40% tratado termicamente (Adaptado de Silva & Machado, 2015).

Um estudo feito por Mateso et al. (2006) na correlação das condições de solidificação com as propriedades mecânicas e metalúrgicas do latão α + β Cu-Zn40% utilizando aparato experimental de solidificação unidirecional demonstrou que os valores de dureza são maiores em posições mais próxima da base de resfriamento, a qual neste estudo, utilizou-se uma interface de cobre refrigerada à água.

Neste estudo, utilizou-se um percentual de Zinco na ordem de 42% vislumbrando o entendimento do desempenho térmico de latões com uma menor quantidade de cobre possível, haja visto que no campo industrial a busca por materiais com o custo inferior é cada vez mais intensa. Tendo em vista o processo de fundição das indústrias de transformação de metais não ferrosos de cobre e suas ligas onde utilizam-se moldes de grafite para o processo de solidificação, este estudo selecionou um grafite do fabricante Toyo Tanso série IG11 como sendo o responsável pela transferência de calor no sistema de solidificação.

Em suma, o objetivo deste trabalho é fundir o latão α + β Cu-Zn42% em um dispositivo unidirecional ascendente utilizando como interface uma base de grafite para verificar o comportamento térmico e dinâmico das temperaturas do metal, possibilitando a determinação de algumas correlações entre variáveis térmicas, microestrutura e dureza.

2 I MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados neste estudo no processo de fundição para posterior solidificação são amostras de latão UNS C26000 (70/30) com adição de Zinco SHG para formar a composição desejada (58% de Cobre e 42% de Zinco). A tabela 2 a seguir descreve os percentuais encontrados de cada elemento após o processo de fundição avaliados por meio de espectrometria fluorescente de raio x em um equipamento da MAGIX FAST.

	Elementos (%p)			
	Cu	Zn	Impurezas	
Composição utilizada no estudo	57,54	42,4	Fe - 0,02 Si - 0,001 P - 0,002 Sn - 0,001 Al - 0,001	Pb - 0,02 Mn - 0,001 Bi - 0,003 Ni - 0,004

Tabela 2 – Percentuais dos elementos químicos encontrados na análise por espectrometria de raio x.

2.1 Métodos

O principal aparato experimental é o forno elétrico de solidificação direcionada composto por um sistema de resistências elétricas de alta potência (12 kW) dispostas de forma circular, e na base inferior central do forno, está disposto um sistema de refrigeração a água utilizado na solidificação direcionada (Fig. 3-A). O sistema de solidificação direcionada é composto de um tubo, que serve ao mesmo tempo de base para o disco de grafite do fabricante Toyo Tanso série IG11, a qual é resfriada pela água. Em cima da base é inserido um tubo de aço inoxidável 310 com acesso de termopares tipo K, os quais são ligados a um registrador responsável pela extração dos dados térmicos coletados pelos termopares durante a solidificação (Fig. 3-B). Com a utilização de computador, extrai-se e armazenam-se os dados coletados durante a solidificação.

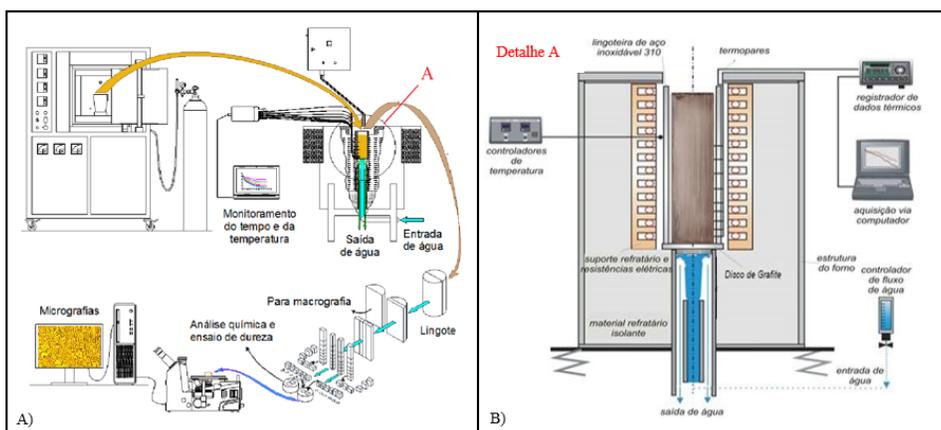



Figura 3 – (A) Esquema do aparato experimental e do processo de análise das amostras (Adaptado de Santos et al., 2018); (B) Detalhe da solidificação unidirecional ascendente (Adaptado de Santos, 2009).

As amostras para análise microestrutural foram embutidas e preparadas em conformidade com a norma ASTM E3, mediante a sucessivo polimento em lixadeira metalográfica, e imergindo os corpos de prova em reagente composto por 10,7% de ácido clorídrico e 3,4% de cloreto férrico por 10 segundos (Fig. 3-A). A caracterização mecânica foi avaliada pelo teste de dureza em conformidade à norma ASTM E10 no durômetro universal WOLPERT na escala Brinell com esfera de 2,5 mm e carga de 31,25 kgf.

A liga foi fundida com uma temperatura de 1050°C e após a deposição do metal liquido no forno de solidificação direcional, o sistema de refrigeração foi acionado quando a temperatura alcançou 1004°C. O sistema de refrigeração ficou acionado até os termopares registrarem a temperatura de 50°C. Com os dados térmicos, realizou-se o gráfico das curvas de resfriamento em que se observou o tempo em que a temperatura *liquidus* (TL = 904°C) levou para passar em cada posição dos termopares (tL).

3 I RESULTADOS

Considera-se temperatura *liquidus* (TL) de 904°C e com base na análise dos dados térmicos da solidificação, verificou-se a variável tL a qual representa o tempo em que a temperatura *liquidus* passou por cada termopar. A partir dos tempos encontrados foi possível formar uma equação exponencial descrita a seguir:

$$P = C.(t_L)^n$$

em que:

P= posição específica (mm);

C= constante para a liga em estudo;

tL= tempo de passagem da isoterma *liquidus* pela posição em estudo (segundos); e

n = expoente com valor sempre menor que uma unidade (1).

Substituindo “C” e “n” pelos valores dados pela equação exponencial, temos:

$$P = 0{,}0275.(t_L)^{1{,}532}$$

Na Figura (4-A) nota-se que, quanto maior a distância da posição, maior o tempo de passagem da isoterma *liquidus*.

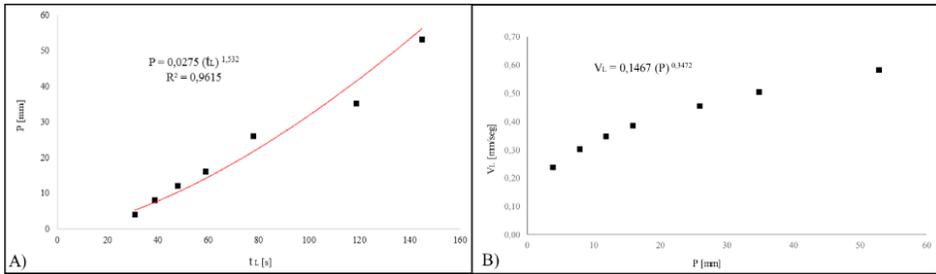



Figura 4 – (A) Posição do termopar x tempo de passagem da isoterma *liquidus*; (B) Posição do termopar x velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*.

Derivando a equação obtida anteriormente em função do tempo, pode-se obter a equação experimental da velocidade em que a isoterma *liquidus* passa por cada termopar (VL = dP / dt). Na Figura (4-B) percebe-se, quanto maior a distância da posição, maior a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*. Também se pode relacionar a equação obtida com a própria equação da posição em função do tempo obtendo a equação da velocidade em função da posição [VL = f (P)].

$$V_L = 0{,}1467.(P)^{0{,}3472}$$

em que:

P= posição específica (mm);

VL= velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (mm/s)

Na Figura (5-A) e na Figura (5-B) nota-se que a dureza do material e a fase β aumentam conforme o aumento da velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*.

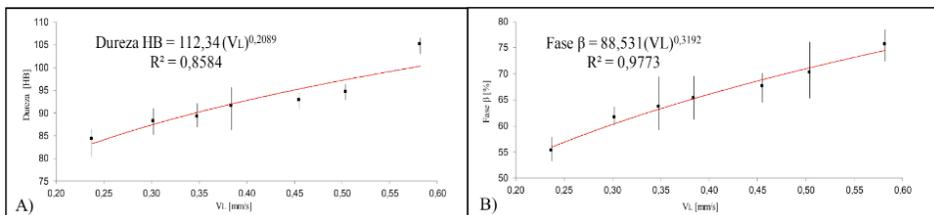



Figura 5 – (A) Dureza na escala Brinell x velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (mm/s); (B) Percentual de da fase β x velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus* (mm/s).

O cálculo da taxa de resfriamento é baseado nas razões das temperaturas *liquidus* (TL) de 904°C pelos tempos em segundos para atingir a temperatura *liquidus*. Na Figura (6-A) e na Figura (6-B) nota-se que a dureza do material e a fase β aumentam conforme o aumento da taxa de resfriamento.

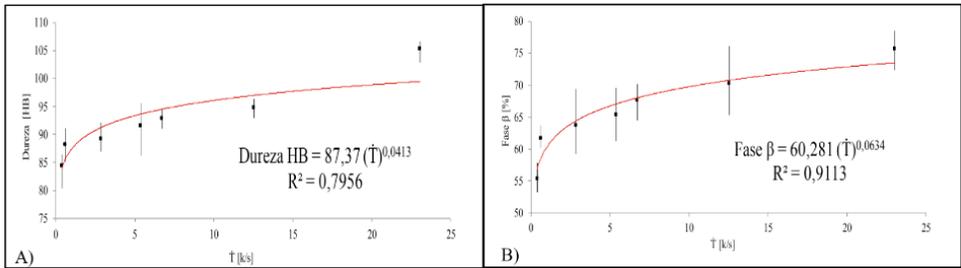



Figura 6 – (A) Dureza na escala Brinell x taxa de resfriamento; (B) Percentual de fase β x taxa de resfriamento.

4 I CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, verificou-se que, quanto maior a distância da interface de grafite, maior será o tempo de passagem da isoterma *liquidus*. No que diz respeito as variáveis térmicas de solidificação, constatou-se que, quanto maior a taxa de resfriamento, maior serão os valores de dureza e fração volumétrica de fase β encontrados nas posições avaliadas.

Nota-se também que, quanto maior a velocidade de deslocamento da isoterma *liquidus*, maiores são também os valores de dureza e percentuais da fração volumétrica da fase β, o que confirma a influência do resfriamento na formação da microestrutura em função da variação do resfriamento.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Dra. Regina Celi Venâncio em nome do conselho curador da Fundação Salvador Arena, Luiz Henrique Caveagna e Ricardo de Luca em nome de todo o time da engenharia e produção da Termomecanica São Paulo S/A e Valcir Shigueru Omori e Átila Santos Gomes em nome de toda a equipe do Centro Educacional da Fundação Salvador Arena pelo incentivo ao desenvolvimento desse trabalho e pela disponibilização da estrutura para confecção das amostras e testes laboratoriais.

RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.

REFERÊNCIAS

ASM Metals Handbook; volume 2, *"Properties and selection: Nonferrous alloy and special-purpose materials"*, 1992, ASM International, 3470p.

ASTM B36, 2012. *"Standard Specification for Brass Plate, Sheet, Strip, And Rolled Bar"*, ASTM Internacional

ASTM E3, 2012, *“Preparation of Metallographic Specimens”*, ASTM International

ASTM E10, 2012, *“Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials”*, ASTM International

Coutinho, T. A., *“Metalografia de não-ferrosos”*, 1980, Editora Edgard Blucher

Mateso, V.; Barcellos, V. K.; Ferreira, C. R. F.; Santos, C. A.; Spim, J. A.; *“Correlação de condições de solidificação com propriedades mecânicas e metalúrgicas da liga de latão 60/40”*, ABM, 2006, Rio de Janeiro. Congresso anual da ABM. 2006

Mendenhall, J.H., 1986, *“Understanding Copper Alloys”*. Robert E. Krieger Publishing Co., Malabar, FL

Rowley, M. T. *Casting copper-base alloys*. Illinois: American Foundrymen´s Society, 1984.

Santos, G. A.; Cruz, R. A.; Frajuca, C.; Nakamoto, F. Y.; Nascimento, M. S.; Silva, M. R.; Santos, V.T.; Couto, A. A.; *Caracterização Microestrutural e Modelagem Matemática para Determinação de Fração Volumétrica de Mistura Eutetóide da Liga Cu-8,5% Sn Obtida por Solidificação Unidirecional Ascendente*. In: CBECIMAT, 2018, Foz do Iguaçu Paraná. Anais do XXIII Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. , 2018.

Santos, G. A., 2009, *“Correlação entre Variáveis Térmicas de Solidificação, Microestrutura e Comportamento Mecânico de Ligas Al-Zn e Al-Cu-Li*”, Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, ITA, São José dos Campos (SP).

Santos, V. T.; Silva, M. R.; Rubio, F.; Tamashiro, N. Y.; Gomes, S. C. P.; *“Influência do Trabalho a Frio na Resistividade Elétrica do Cobre Eletrolítico UNS C11000”*. In: CBECIMAT, 2018, Foz do Iguaçu - Paraná. Anais do XXIII Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais. 2018

Silva, M.R., 2015, *“Estudo do efeito da fase β na usinabilidade de ligas de latão livres de chumbo”.* 132 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

Silva, M. R.; Machado, I. F.; *“Estudo do efeito da fase β na usinabilidade de ligas de latão livres de chumbo”*, COBEF, 2015, Salvador – Bahia. Anais do VIII Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação. 2015.

CAPÍTULO 3

ANÁLISE DE LIGAS DE COBRE E A INFLUÊNCIA DA INSERÇÃO DE NIÓBIO: UMA REVISÃO

Data de aceite: 04/01/2021

Anderson do Bomfim Gonzaga
Instituto Federal de São Paulo
São Paulo – SP
http://lattes.cnpq.br/5983955649037735

Eduardo Palmeira da Silva
Instituto Federal de São Paulo
São Paulo – SP
http://lattes.cnpq.br/7382773322716590

Rogério Teram
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo – IFSP
São Paulo – SP
http://lattes.cnpq.br/4022090335939212

Maurício Silva Nascimento
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo – IFSP
São Paulo – SP
http://lattes.cnpq.br/0654610769101785

Vinícius Torres dos Santos
Termomecanica São Paulo S.A. – TM
Centro Educacional da Fundação Salvador Arena – CEFSA
São Bernardo do Campo – SP
http://lattes.cnpq.br/5999855342195422

Márcio Rodrigues da Silva
Termomecanica São Paulo S.A. – TM
Centro Educacional da Fundação Salvador Arena – CEFSA
São Bernardo do Campo – SP
http://lattes.cnpq.br/8275374225297308

Antonio Augusto Couto
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN
Universidade Presbiteriana Mackenzie – UPM
São Paulo – SP
http://lattes.cnpq.br/2893737202813850

Givanildo Alves dos Santos
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo – IFSP
São Paulo – SP
http://lattes.cnpq.br/0046237693009702

RESUMO: O presente trabalho tem como finalidade desenvolver uma revisão bibliográfica sobre a influência de processos de fabricação que envolvem cobre com a inserção de nióbio na microestrutura e propriedades resultantes. Foram utilizadas literaturas específicas na busca por material bibliográfico para esta revisão como: artigos, capítulos de livros, Springerlink, Google Scholar, trabalhos de conclusão de curso e livros. Foram obtidas as seguintes conclusões: (1) o nióbio pode ser utilizado como refinador de grão do cobre; e (2) a porcentagem de nióbio adicionada a liga de cobre deve ser mínima, pois altas quantidades produzem um material poroso e de qualidades mecânicas baixas, no caso da metalurgia do pó.
PALAVRAS-CHAVE: Cobre, Nióbio, Processo de fabricação, Microestrutura, Propriedades.

ANALYSIS OF COPPER ALLOYS AND THE INFLUENCE OF NIOBIUM INSERT: A REVIEW

ABSTRACT: The present work aims to develop a literature review on the influence of manufacturing processes that involve copper with the insertion of niobium in the microstructure and resulting properties. Specific literature was used in the search for bibliographic material for this review, such as articles, book chapters, Springerlink, Google Scholar, end of course works and books. The following conclusions were obtained: (1) niobium can be used as a copper grain refiner; and (2) the percentage of niobium added to the copper alloy must be minimal, as high amounts produce a porous material with low mechanical qualities, in the case of powder metallurgy.
KEYWORDS: Copper, Niobium, Manufacturing process, Microstructure, Properties.

1 I INTRODUÇÃO

O cobre é um metal com coloração vermelho-marron, ponto de fusão de 1.083 ºC, massa específica de 8,9 g/cm³ (20 ºC) e sua resistividade elétrica é de 1,7 x 10^{-6} Ω.cm (20 °C). No entanto, esta característica, faz dele o segundo melhor condutor elétrico, perdendo apenas para a prata, que possui resistividade igual a 1,5 x Ω.cm. O cobre é, provavelmente, o material mais antigo descoberto e trabalhado pelo homem. Segundo RODRIGUES et al. (2012), há mais de sete mil anos que o ser humano iniciou a utilização do cobre. Sua descoberta e empregabilidade possibilitou um grande desenvolvimento para as civilizações mais antigas. Descobertas antigas de objetos de cobre, revelam a importância e qualidade das propriedades mecânicas que ele possui, tais como: resiliência, resistência à corrosão, fácil manipulação, ductilidade e condutibilidade elétrica. Esta última tem sido o fator da alta utilização do cobre nas indústrias elétricas e radiotécnicas, além desse material de engenharia possuir uma grande utilização na condição de comercialmente puro. As ligas de cobre são muito utilizadas com os outros metais, isto é, os latões e os bronzes, por exemplo. (KUTCHER, 1989)

O cobre é encontrado na natureza junto aos minerais calcocita, calcopirita, malaquita e na formação da turquesa que é um minério raro e muito conhecido. As mineradoras costumam extrair o cobre utilizando duas técnicas que são: hidrometalúrgico e pirometalúrgico, em que ambas usam alta temperatura para obter o metal.

As ligas de cobre são importantes para as indústrias petrolífera, aeronáutica, farmacêutica e automobilística, por possuírem excelentes qualidades mecânicas e altíssima resistência à corrosão. Entre as ligas de cobre são de especial importância os bronzes, pois são usados também em elementos estruturais presentes na construção civil como vergalhões (TERMOMECANICA, 2020). Os tipos mais comuns de bronze são formados a partir de uma liga de cobre e estanho. As ligas a base de cobre são tão importantes que começaram a ser trabalhadas e usadas desde a Pré-História, denominada como Idade do Bronze, que ocorreu entre 4.000 e 1.500 a.C. Isso culminou com o manejo e conhecimento

da sua manufatura. Os povos antigos utilizavam o bronze para: confecção de armas (espadas, capacetes, lanças, facões etc.); produção de sinos de igrejas; confecção de máscaras; confecção de estátuas; fabricação de joias. (DIAS, 2020)

Por serem muito importantes para diversos ramos industriais as ligas de cobre devem atender requisitos tecnológicos cada vez mais rígidos como propriedades mecânicas, elétricas, térmicas e de resistência à corrosão elevadas, além de custos mais baixos.

2 | METODOLOGIA

Foram utilizadas literaturas específicas na busca por material bibliográfico para esta revisão como: (1) Artigos; (2) Capítulos de livros; (3) Springerlink; (4) Google Scholar; (5) Trabalhos de conclusão de curso; e (6) Livros. A lista seletiva dos trabalhos compilados sob a influência da adição de nióbio no cobre na sua microestrutura e propriedades mecânicas é mostrada nas Referências.

3 | A INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE NIÓBIO AO COBRE

Esta pesquisa busca mostrar possibilidades tecnológicas de se trabalhar com a inserção do nióbio nas ligas de cobre. Devido a trabalhos e estudos já realizados, sabe-se que o processo de manufatura utilizado definirá as características do produto final, tais como resistência mecânica. (Nascimento et al., 2017; Nascimento et al., 2018; Nascimento et al., 2019; Santos et al., 2017)

O nióbio, na tabela periódica, é o elemento de número 41 dos elementos químicos, possui massa especifica de 8,57 g/cm³ e seu ponto de fusão é 2.468 °C. Este metal é encontrado no estado sólido e é associado ao Tântalo por possuir afinidade geoquímica. No entanto, é encontrado, na natureza, mais de 90 tipos de Nióbio e Tântalo. A Columbita-tantalita e o pirocloro, que para efeito de simplificação utiliza-se a terminologia química (Nb_2O_5) são as principais fontes de nióbio no Brasil e no mundo.

O cobre em combinação com o nióbio mostrou-se refinador do grão, o que se evidencia pela menor magnetização da liga de cobre com nióbio (RIBEIRO, 2018). Vale ressaltar que o nióbio também possui efeito refinador de grão quando adicionado a ligas de alumínio (ROBERT, 1983; DE MATTOS et al., 2020).

O nióbio apresenta boa combinação com o ferro alfa e com o alumínio o que o torna promissor para o desenvolvimento de ligas que contenham estes elementos em sua composição (PRYMAK, 2010; DE MATTOS et al., 2020). Em liga de ferro e alumínio tem como efeito também a redução da temperatura *liquidus* (PRIMAK, 2010). Em processos de moagem de bronze-alumínio aquelas que apresentaram em sua composição o incremento de nióbio tiveram seus grãos reduzidos para uma escala nanométrica (DIAS, 2017).

Em processo de usinagem não convencional, especificamente o de eletroerosão, o nióbio pode atuar como material redutor de corrente em ligas de cobre. Isso foi verificado

a partir do aumento da intensidade da corrente e manutenção dos tempos de descargas, o que resultou em superfícies usinadas de baixa rugosidade (WURZEL, 2015).

Em processo de moagem de cobre e nióbio, o aumento desse tempo de moagem de 31 h para 54 h produz grãos de nióbio mais refinados que os de cobre. No entanto, o resultado dessa liga não é muito promissor quando a porcentagem em massa de nióbio é de 40% e a de carboneto de nióbio de 10%, pois após sinterizados em forno a temperatura de 900°C é produzida uma liga porosa (de densificação menor), pois o cobre e nióbio apresentam baixa molhabilidade (HUSSAIN, 2008). Na figura 1 são mostradas microestruturas de cobre e carboneto de nióbio, com diferentes tempos de moagem.

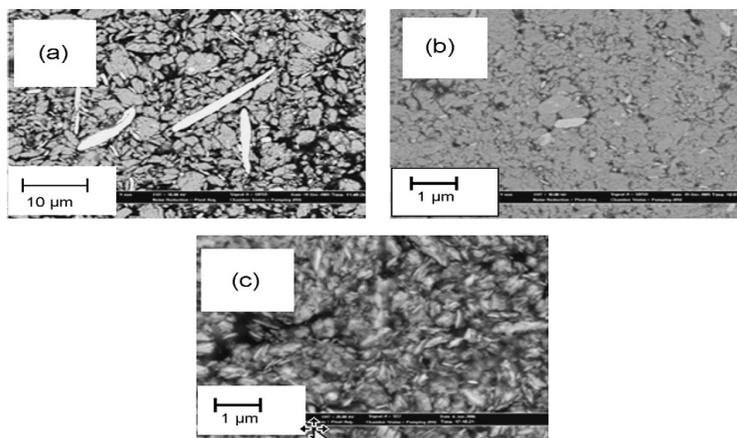



Fig. 1. Micrografias de pó de Cu – Nb – C com tempo de moagem de (a) 31 h, (b) 41 he (c) 54 h em diferentes ampliações.

Quando submetidos à corrosão por plasma o Si e Nb comportam-se de forma semelhantes, depositando a mesma quantidade de C em sua superfície (XAVIER, 1990).

A indústria siderúrgica tem pesquisado uma alternativa que aumente a resistência mecânica do aço para fabricação moderna de materiais projetados para ferramentas. O nióbio, o titânio e o vanádio são alguns dos elementos utilizados na fabricação dos aços microligados, que possui uma alta afinidade com o carbono. O nióbio possui maior resistência mecânica que o vanádio e o titânio; utilizado nas ligas de alta resistência, confere uma qualidade melhor ao produto. Este metal pode ser aplicado na construção de oleodutos e gasodutos e plataformas para exploração de petróleo em águas profundas para exploração de petróleo e construção naval.

O nióbio também é usado tanto nos setores siderúrgicos, quanto nos setores não metalúrgicos, conferindo alta resistência mecânica aos materiais. Isso justifica sua aplicação na fabricação de aços microligados, aços inoxidáveis, aços ferramenta e recentemente, esse metal está sendo aplicado, no ferro fundido. Exemplo, em anéis de segmento e

camisas de cilindros nos motores automotivos; na indústria de mineração do cimento, os corpos moedores e máquinas de jateamento são compostos por ferro fundido a base de nióbio e, também é utilizado em discos de freios de caminhões. Em todos estes casos, o nióbio é adicionado, dando origem a carbonetos adequados para uso em situações severas de desgaste e abrasão. (JÚNIOR, 2012)

No processo de metalurgia do pó, que se baseia na compactação e sinterização de pós, já existe a viabilidade da manufatura de compósitos de cobre com o nióbio, principalmente de cobre com carbonetos de nióbio. O processo de solidificação de cobre com o nióbio é um desafio tecnológico em função das grandes diferenças de pontos de fusão entre o cobre (1.083 °C) e o nióbio (2.468 °C), em que porcentagens em massa pequenas de nióbio adicionadas ao cobre, como 2, 3 ou 5%, já elevariam consideravelmente a temperatura *liquidus* das respectivas ligas metálicas, conforme diagrama parcial do sistema cobre-nióbio (figura 2).

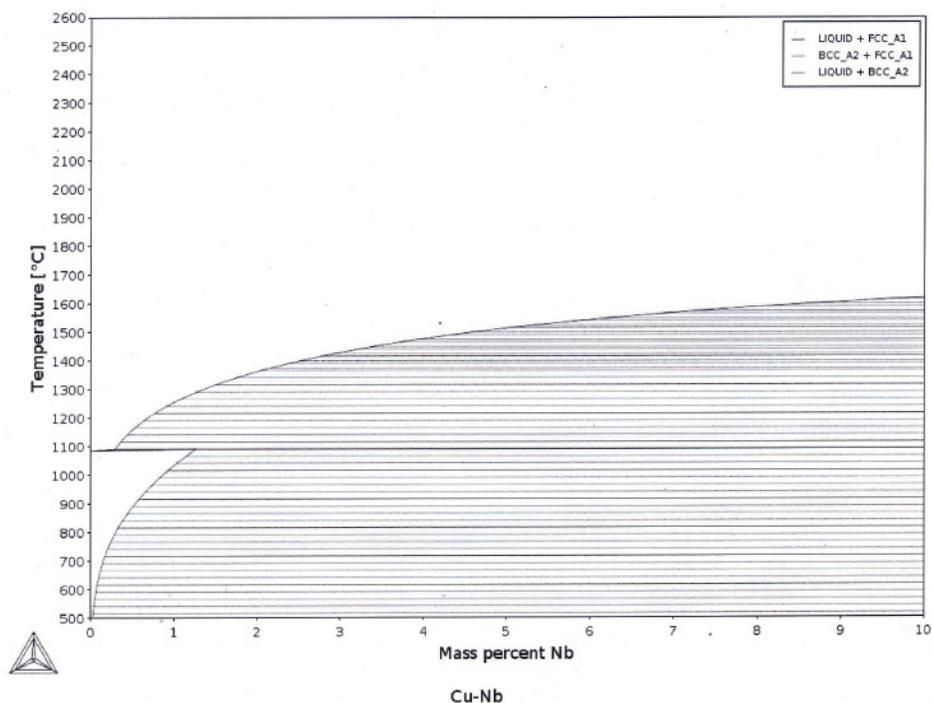



Fig. 2. Diagrama de equilíbrio de fases parcial do sistema cobre-nióbio (Thermo-Calc).

* O software Thermo-Calc é uma propriedade exclusiva de copyright da *STT Foundation* (*Foundation of Computational Thermodynamics, Stockholm, Sweden*).

4 I CONCLUSÃO

Em termo de microestrutura, a literatura mostra que: (1) o nióbio pode ser utilizado como refinador de grão do cobre; e (2) a porcentagem adicionada a liga de cobre deve ser mínima, pois altas quantidades produzem um material poroso e de qualidades mecânicas baixas, no caso da metalurgia do pó. Em relação à pesquisa sobre a solidificação de cobre e nióbio, trata-se de um desafio tecnológico, em função das grandes diferenças de pontos de fusão dos dois metais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio fornecido pelo Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP), pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela Termomecanica São Paulo S.A. e pela Companhia Nacional de Metalurgia e Mineração (CBMM).

REFERÊNCIAS

ARENHARDT, Sandro Luís et al. Estudo do comportamento do alumínio (Al) com adição de 1% cobre (Cu) obtido pela metalurgia do pó convencional. **Ciência & Engenharia**, v. 24, n. 1, p. 99-104, 1983.

ASKELAND, Donald R. et al. **A ciência e engenharia de materiais.** Editora: Springer – 2003.

BARBOSA, Cássio. História do Cobre. **Universidade Federal do Rio de Janeiro**, p. 21, 2012.

BUDINSKI, K. G.; HANDBOOK, ASM Metals. **Friction, Lubrication, and Wear Technology.** In: ASM Handbook. ASM Int. USA, 1992. p. 47.

CALISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora SA (LTC), 2002. 589p.

CHIAVERINI, Vicente. **Tecnologia Mecânica.** 2ª ed. – São Paulo. McGraw-Hill, 1986.

CAMPOS JR, A. A. de. **Parâmetros térmicos de solidificação, microestrutura e propriedades em tração de liga ternária Al-Sn-Cu. 2017.** Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP.

DOS SANTOS, Rezende Gomes. **Transformações de fases em materiais metálicos.** Fundação de Desenvolvimento da Unicamp-Funcamp (UNICAMP), 2017.

DA ROCHA, Otávio Fernandes Lima; SIQUEIRA, Cláudio Alves; GARCIA, Amauri. **Análise teórica-experimental dos espaçamentos cellares na solidificação unidirecional da liga Sn% 1Pb**. Anais do CBECIMAT/2000 (CDROM), Águas de São Pedro-SP, p. 31301-31312, 2000.

DE SOUZA, Gustavo Duarte et al. Prata: **Breve histórico, propriedades e aplicações.** Educación química, v. 24, n. 1, p. 14-16, 2013. 54.

FALLEIROS, Ivan GS; CAMPOS, Marcos F. de. Nucleação da recristalização. **Textura e relações de orientação: deformação, recristalização, crescimento de grão.** Ed: AP TSCHIPTSCHIN et al. Escola Politécnica da USP, p. 39-48, 2001.

GARCIA, Amauri. Influência das variáveis térmicas de solidificação na formação da macroestrutura e da microestrutura e correlação com propriedades decorrentes. **Revista Projeções**, v. 23, p. 13-32, 2005.

HUSSAIN, Z. et al. **Síntese de pó compósito de cobre-carboneto de nióbio por processamento in situ**. Journal of Alloys and Compounds , v. 464, n. 1-2, pág. 185-189, 2008.

JÚNIOR, Rui Fernandes P. Nióbio. **Economia Mineral do Brasil. Departamento Nacional de Produção Mineral. DNPM**, p. 129-147, 2009.

DE MATTOS, M.V.R. et al. (2020) **A influência do nióbio na microestrutura e propriedades mecânicas do alumínio:** Uma revisão, p. 14-20. Livro: Engenharia na prática: importância teórica e tecnológica, vol 1. Atena Editora. https://doi.org/ 10.22533/at.ed.0882024082

NASCIMENTO, M. S. *et al*. An Experimental Study of the Solidification Thermal Parameters Influence upon Microstructure and Mechanical Properties of Al-Si-Cu Alloys. **Materials Research**, São Carlos, v. 21, n. 5, e20170864, 2018. https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0864.

NASCIMENTO, M. S.; SANTOS, G. A.; TERAM, R.; SANTOS, V. T.; SILVA, M. R.; COUTO, A. A. Effects of Thermal Variables of Solidification on the Microstructure, Hardness, and Microhardness of Cu-Al-Ni-Fe Alloys. **Materials**, 2019, 12 (8), 1267. https://doi.org/10.3390/ma12081267.

PRYMAK, O., & Stein, F. (2010). - **Solidificação e equilíbrio de fases de alta temperatura na parte rica em Fe-Al do sistema Fe-Al-Nb**. Intermetallics , 18 (7), 1322-1326.

RIBEIRO, V. A. D. S., Mendonça, C. D. S. P., Oliveira, A. F., Rubinger, R. M., & Silva, S. A. M. (2018). **Investigation of the microstructure and the magnetic properties of the of copper and niobium ferrite/microestrutura, propriedades magnéticas e dielétricas da ferrita de cobre e nióbio.** Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração, 15(2), 115.

ROBERT, M.H. **Refino de estruturas de alumínio pela adição de nióbio, zircônio e titânio via sais halogêneos, e implicações nas suas propriedades mecânicas e elétricas**. Tese de Doutorado - Unicamp. [Campinas] 1983.

WURZEL, C. A. (2015). **Estudo para a fabricação de eletrodos por metalurgia do pó e desenvolvimento de parâmetros de eletroerosão com ligas de cobre-nióbio**.

SANTOS, G. A. **Tecnologia dos materiais metálicos: propriedades, estruturas e processos de obtenção**. São Paulo: Editora Érica, 2015.

SANTOS, G. A.; GOULART, P. R.; COUTO, A. A.; GARCIA, A. Primary Dendrite Arm Spacing Effects upon Mechanical Properties of an Al 3wt%Cu 1wt%Li Alloy. In: Andreas Ochsner; Holm Altenbach. (Org.). **Advanced Structured Materials**. 1 ed. Singapore: Springer Singapore, v. 33, p. 215-229, 2017. https://doi.org/10.1007/978-981-10-1602-8_19

SANTOS, V. T. **Correlação entre as variáveis térmicas de solidificação, microestrutura, microdureza e dureza da liga bronze alumínio níquel – CuAl10Ni5Fe5**. 2017. Dissertação (Mestrado Acadêmico em Engenharia Mecânica) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, São Paulo, 2017.

TERAM, R. *et al*. Influência das variáveis térmicas de solidificação na microestrutura e dureza da liga Cu-14Al-5Ni-5Fe. *In*: 10º Congresso Brasileiro de Engenharia de Fabricação, 2019, São Carlos. **Anais eletrônicos**... Disponível em <https://doi.org/10.26678/ABCM.COBEF2019.COF2019-0542>. Acesso em 07 maio 2020.

TERAM, R. et al. (2020) INFLUÊNCIA DO ESPAÇAMENTO DENDRÍTICO SECUNDÁRIO NA DUREZA DA LIGA CU-14AL-5NI-5FE OBTIDA POR SOLIDIFICAÇÃO UNIDIRECIONAL, p. 199-210. Livro: Engenharia na prática: importância teórica e tecnológica, vol 1. Atena Editora. https://doi.org/ 10.22533/at.ed.08820240819

XAVIER, W. J. L. et al. **Obtenção de óxidos de nióbio sobre silício e sua corrosão por plasma.** (Publicação FEE), 1990.

CAPÍTULO 4

FABRICAÇÃO DE REVESTIMENTO SUPER-HIDROFÓBICO EM LIGA DE ALUMÍNIO 5052 E AVALIAÇÃO DA PROPRIEDADE DE AUTOLIMPEZA

Data de aceite: 04/01/2021
Data de submissão: 07/11/2020

Wagner Daniel Oliveira de Araújo
Universidade Federal de Pernambuco
Recife – Pernambuco
http://lattes.cnpq.br/2379122159172207

Rafael Gleymir Casanova da Silva
Universidade Federal de Pernambuco
Recife – Pernambuco
http://lattes.cnpq.br/5856039123388319

Maria Isabel Collasius Malta
Universidade Federal de Pernambuco
Recife – Pernambuco
http://lattes.cnpq.br/7427255516158352

Magda Rosângela Santos Vieira
Universidade Federal de Pernambuco
Recife – Pernambuco
http://lattes.cnpq.br/5295831751697130

Severino Leopoldino Urtiga Filho
Universidade Federal de Pernambuco
Recife – Pernambuco
http://lattes.cnpq.br/4668070841633275

RESUMO: Superfícies super-hidrofóbicas são caracterizadas por apresentarem ângulo de contato (AC) maior que 150º, fazendo com que uma gota de água role e não molhe a superfície. Este fenômeno também está presente nas superfícies de muitos animais e plantas, promovendo repelência à água e a propriedade de autolimpeza. Uma superfície é considerada autolimpante quando o ângulo de deslizamento da gota (AD) no substrato for inferior a 10º. Com isso, as sujidades existentes na superfície são removidas conforme a gota rola pelo substrato. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do processo adotado para fabricação de um revestimento super-hidrofóbico e caracterizar as superfícies obtidas. O revestimento foi desenvolvido em liga de alumínio 5052, através de ataque químico com HCl (2M) e tratamento com nitrato de zinco em meio alcalino, seguido de imersão em solução etanoica de ácido esteárico à 1% m/V. A caracterização da superfície foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e pela medição do AC e AD. A metodologia aplicada resultou em revestimentos com valores médios de 151,44° e 8,66° para o AC e AD, respectivamente. Com isso, as superfícies obtidas podem ser classificadas como super-hidrofóbicas e autolimpantes.
PALAVRAS-CHAVE: Super-hidrofobicidade, autolimpeza, liga de alumínio 5052, ângulo de contato, ângulo de deslizamento.

FABRICATION OF SUPERHYDROPHOBIC COATING ON 5052 ALUMINUM ALLOY AND EVALUATION OF SELF-CLEANING PROPERTY

ABSTRACT: Superhydrophobic surfaces are characterized by a contact angle (CA) greater than 150º, enabling the drop to easily roll off and thus keeping the surface dry. This phenomenon is also present on the surfaces of many animals and plants, promoting water repellency and self-cleaning property. A surface is considered self-cleaning when the sliding angle of the drop (SA)

on the substrate is less than 10º. As a result, the dirt on the surface is removed as the drop rolls over the substrate. The present work aimed to evaluate the efficiency of the process adopted for the fabrication of a super-hydrophobic coating and to characterize the obtained surfaces. The coating was developed on 5052 aluminum alloy, through chemical attack with HCl (2M) and treatment with zinc nitrate in alkaline medium, followed by immersion in 1% w/V stearic acid ethanol solution. The surface characterization was carried out by scanning electron microscopy (SEM) and by CA and SA measurements. The applied methodology resulted in coatings with average values of 151,44° and 8,66° for CA and SA, respectively. Thus, the surfaces obtained can be classified as super-hydrophobic and self-cleaning.
KEYWORDS: Superhydrophobicity, self-cleaning, 5052 Aluminum alloy, contact angle, sliding angle.

1 I INTRODUÇÃO

Em razão de suas diversas propriedades de interesse industrial, o alumínio (Al) e suas ligas têm assumido uma importante posição entre os materiais de engenharia. Além de ser facilmente encontrado e reciclado, o alumínio apresenta características importantes como boa conformabilidade, baixa densidade e resistência à corrosão. Em setores como a indústria naval, aeronáutica, automobilística e petróleo e gás o uso desse metal na construção de peças, máquinas e tubulações tem sido crescente (Jiang et al, 2016, Li *et al.*, 2015, Lv *et al.*, 2015).

Contudo, em ambientes agressivos, a camada de óxido protetora que se forma nas ligas de Al fica suscetível à formação de pites, impactando na integridade e aplicação desse material e podendo resultar em elevados custos econômicos e sociais (Kumar; Gogoi, 2018, Mohamed *et al.*, 2014, Zhang; Lv *et al.*, 2015).

Superfícies super-hidrofóbicas apresentam alta repelência à água, fazendo com que as gotas de água deslizem facilmente sobre a superfície. Esse comportamento é obtido através da combinação e sinergia de funções entre estrutura, morfologia e propriedades físicas e químicas. Dessa forma, a associação entre rugosidade nano/micrométrica e baixa energia de superfície resulta em um material com características super-hidrofóbicas e autolimpantes (Buschan, 2012, Jiang *et al.*, 2016).

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver revestimentos super-hidrofóbicos em liga de alumínio 5052 e avaliar a propriedade de autolimpeza. A super-hidrofobicidade foi obtida por meio de modificação superficial em três etapas: ataque ácido; tratamento com nitrato de zinco em solução alcalina e deposição de agente redutor de energia de superfície. Foram realizadas medições de ângulo de contato e de deslizamento, assim como a caracterização da morfologia superficial através da técnica de MEV. A autolimpeza também foi caracterizada através de imagens obtidas ao despejar gotas de água na superfície contendo particulados de areia. Os revestimentos desenvolvidos apresentaram excelentes resultados com ângulo de contato médio de 151,44° e ângulo de deslizamento médio equivalente a 8,66°, atestando a obtenção da super-hidrofobicidade e autolimpeza.

2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A super-hidrofobicidade e autolimpeza são propriedades já conhecidas na natureza e que se apresentam especialmente nas superfícies de diversos insetos e plantas. Também conhecido como efeito Lótus, esse fenômeno vem sendo estudado há muitas décadas devido ao seu potencial em aplicações tecnológicas, como por exemplo, revestimento anticorrosivo (Li *et al.*, 2015, Syafiq *et al.*, 2018, Zhang *et al.*, 2008,).

Para que as propriedades de super-hidrofobicidade e de autolimpeza sejam alcançadas é preciso que o material apresente respectivamente AC maior que 150° e AD menor que 10°. Materiais com esses valores de AC e AD apresentam, além de alta repelência à água, outras propriedades relevantes como de anticongelamento, anticorrosão e separação óleo-água (Satapathy *et al.*, 2018, Xue *et al.*, 2018, Yu *et al.*, 2018).

A presença de poeira e sujidades na superfície dos materiais pode afetar a funcionalidade de diversas propriedades como as ópticas, o coeficiente de atrito, a condutividade elétrica e a integridade mecânica, limitando assim o funcionamento de diversos equipamentos. Por exemplo, a eficiência de lentes e painéis solares ou ainda, o comportamento elétrico de condutores e semicondutores podem ser diretamente afetados pela presença de partículas na superfície. Além disso, a autolimpeza diminui significativamente a degradação de diversos materiais expostos a ambientes naturais ou industriais (Jiang et al, 2016, Carmona-Quiroga *et al.*, 2018, Syafiq *et al.*, 2018). Em razão de sua multifuncionalidade, o comportamento de autolimpeza em superfícies pode ter extensa e concreta aplicação em diversos setores tecnológicos e industriais.

Tendo a morfologia topográfica da superfície influência direta sobre o caráter super-hidrofóbico do material, os modelos de Wenzel e Cassie-Baxter buscam exemplificar esta relação através do comportamento das gotas de água em superfícies super-hidrofóbicas e autolimpantes. No modelo de Wenzel a água penetra nas regiões internas da superfície rugosa, de forma que a aderência com a superfície é mantida. Já no modelo de Cassie-Baxter, o ar dentro das cavidades da superfície com topografia rugosa impede que a penetração da água nesses espaços, impedindo a aderência do líquido na superfície (Bhuschan, 2012, Zhang e Lv, 2015). A autolimpeza é observada através da remoção das partículas de sujeira pela gota de água, quando a mesma rola deslizando sobre a superfície. As partículas de sujeira ficam presas na gota e são levadas juntamente para fora da superfície (Cully *et al.*, 2018, Maurer, Miller, Bartolluci, 2018, Zhang *et al.*, 2017).

3 | PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O substrato metálico de estudo foi a liga de alumínio 5052 com dimensões de (20x20x1,5) mm, como ilustrado na Figura 1. Os corpos de prova passaram pelo lixamento em lixas de água na granulometria de #320, #600 e #1200. Após a etapa de preparação da superfície, todas as amostras foram limpas em banho ultrassônico com álcool isopropílico

seguido por acetona, por 5 minutos. Posteriormente, as amostras foram secas ao ar quente por 3 minutos.

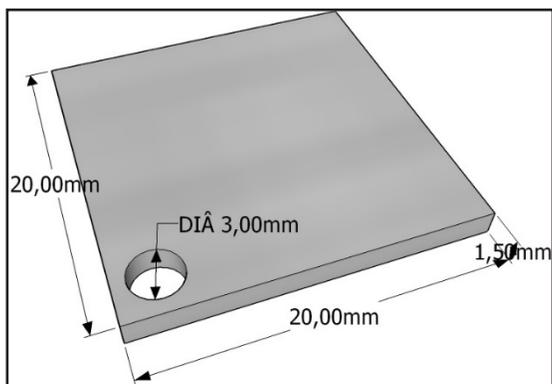



Figura 1: ilustração dos corpos de prova utilizados.

Após o processo de limpeza, os corpos de prova foram imersos em solução de HCl (2M) por 20 minutos. Em seguida, foram lavadas em ultrassom com água destilada e acetona por 3 minutos, suscetivamente. Posteriormente, os corpos de prova foram imersos em solução de nitrato de zinco hexahidratado com hidróxido de amônio por 180 minutos, a 70ºC. As amostras foram novamente lavadas em água destilada e submetidas à secagem ao ar ambiente. Para obtenção da superfície super-hidrofóbica, os corpos de prova foram imersos em solução etanólica de ácido esteárico (1% m/V) por 90 minutos à temperatura ambiente. Por fim, as amostras foram submetidas à secagem em estufa a 80ºC, por 120 min.

A morfologia das superfícies foi analisada por Microscópio Eletrônico de Varredura (Hitachi TM 3000). Os ângulos de contato e de deslizamento foram determinados por meio do tensiômetro óptico (Biolin scientific attension), a partir de imagens obtidas pelo software OneAttension 3.0. Para essas medidas, utilizou-se uma gota de água destilada vertida sobre a superfície do material à temperatura ambiente, com volume de 10μl. Para determinação do valor dos ângulos de contato e de inclinação foi adotado o valor médio de 4 medidas em diferentes localizações da amostra.

4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta as imagens de MEV com aumento de 500x da morfologia da superfície inicial e após ataque ácido com HCl (2M).

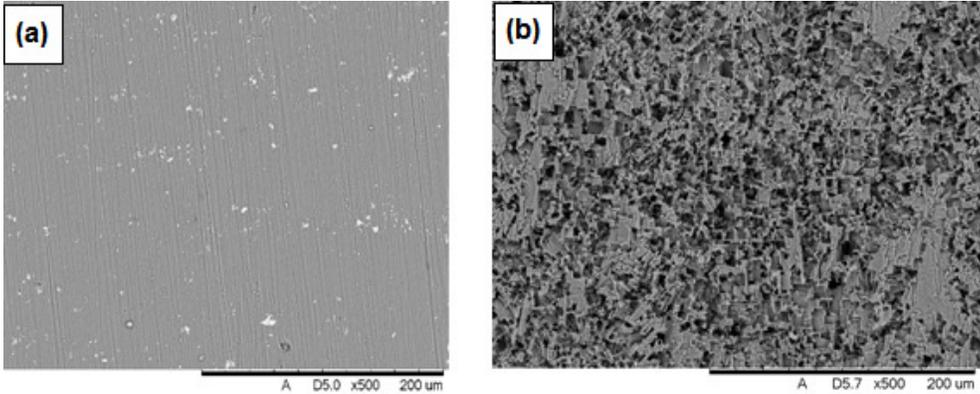
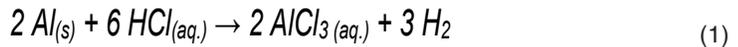



Figura 2: morfologia da superfície. (a) lixada; (b) após ataque ácido.

Na Figura 2 (a) é possível observar marcas na direção vertical decorrentes do processo de lixamento final na granulometria de #1200, utilizado para uniformizar a superfície e obter uma rugosidade superficial. Na Figura 2 (b), verifica-se uma superfície modificada após os 20 minutos de ataque ácido, com presença de rugosidade representada pelas escavações em microescala devido a dissolução do alumínio em meio ácido, que pode ser representada pela Eq. 1.

$$2\,Al_{(s)} + 6\,HCl_{(aq.)} \rightarrow 2\,AlCl_{3\,(aq.)} + 3\,H_2 \tag{1}$$

A Figura 3 apresenta as imagens de MEV com aumento de 2500x da superfície após procedimento de modificação química com nitrato de zinco em meio alcalino (a) e tratamento com ácido esteárico (b), respectivamente.

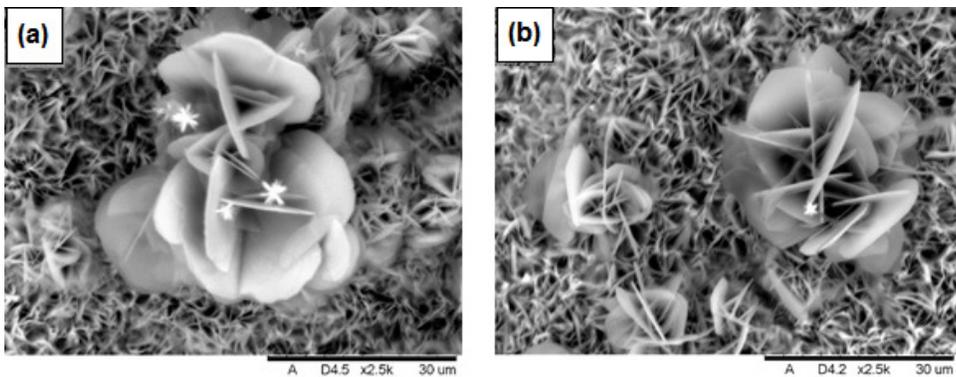



Figura 3: superfície da liga de alumínio 5052. (a) após tratamento com nitrato de zinco na presença de amônia; (b) após tratamento com ácido esteárico (1%).

Na Figura 3 (a) e (b) é possível observar no substrato a presença de uma camada de revestimento poroso com morfologia de flores de tamanho micrométrico e plaquetas distribuídas ao longo da superfície, com espessura nanométrica de parede. Morfologia semelhante foi obtida por Guo, Wang e Wang (2011) e Zhang *et al.* (2012), que associaram esses depósitos à formação de óxido de zinco e camadas lamelares de hidrotalcita, cuja estrutura é representada por Zn1−xAlx(OH)2·(NO3)x·yH2O, sendo formados a partir da reação do nitrato de zinco na presença de hidróxido de amônio.

As hidrotalcitas são utilizadas como materiais adsorventes e para aumentar a área superficial (Caratón, 2011). Portanto, para efeito de super-hidrofobicidade, o depósito de hidrotalcita sobre o substrato prepara a superfície para interação com o agente redutor de energia de superfície, efetuada na etapa seguinte.

O grupamento polar do ácido esteárico (grupo carboxila) interage com a superfície modificada com nitrato de zinco e a cadeia carbônica, de caráter hidrofóbico, se direciona de forma oposta para fora da superfície. Deste modo, ocasiona-se uma redução da energia de superfície e repelência à água conforme pode ser observado na figura a seguir pela medição do ângulo de contato (Zhang *et al.*, 2008). A Figura 4 mostra a evolução e os resultados do ângulo de contato obtidos após processo de modificação química da superfície com ácido esteárico.

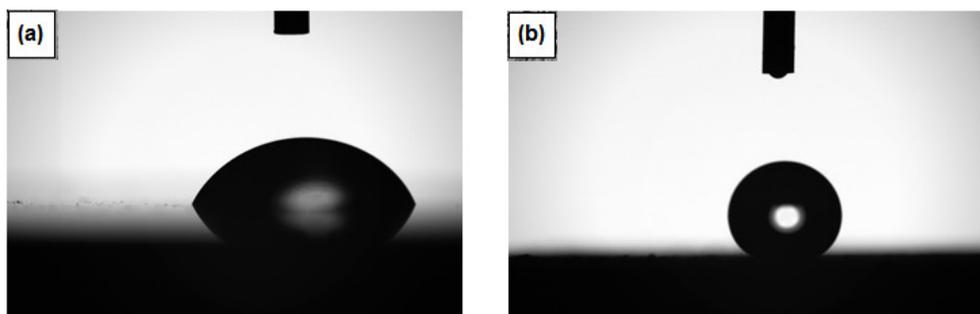



Figura 4. Medição do ângulo de contato da superfície da liga de alumínio 5052 (a) lixada; (b) após modificação química com ácido esteárico.

O valor médio obtido de ângulo de contato de 70,67°, para a liga de alumínio 5052 lixada, classifica a superfície como hidrofílica. Após todo o processo de modificação química da superfície, o valor encontrado para AC de 151,44°, caracteriza a superfície como super-hidrofóbica.

Li *et al.* (2015) fabricaram superfícies super-hidrofóbicas com ângulo de contato de 153º a partir do ataque ácido com HCl (4M) para obtenção da rugosidade superficial e da utilização de silano como agente redutor de energia de superfície. Os silanos atuam como agentes redutores de energia de superfície de forma eficiente, contudo, o seu custo é muito

superior ao do ácido esteárico, composto investigado no presente estudo, reafirmando a relevância dos resultados obtidos.

A Figura 5 apresenta a variação percentual da massa após as etapas de ataque ácido com HCl (2M) e de modificação química com ácido esteárico, respectivamente.

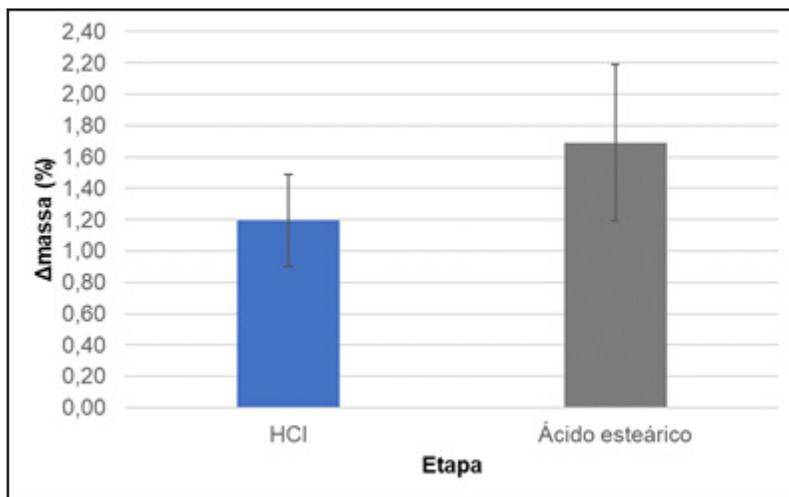



Figura 5: Variação percentual da massa perdida e ganha após as respectivas etapas de ataque ácido e de modificação química com ácido esteárico.

Os corpos de prova apresentaram inicialmente massa média de 3,0396g. Após as etapas de ataque ácido e de modificação química com ácido esteárico, a massa média foi alterada para 3,0020 g e 3,0492g, respectivamente. Logo, a massa média depositada na superfície do substrato de hidrotalcita mais ácido esteárico foi de 0,047g.

O baixo valor percentual de perda de massa de 1,19% após ataque ácido foi satisfatório para aplicação industrial, uma vez que valores elevados ocasionam perda econômica, proveniente do desperdício de material.

Para a avaliação da propriedade de autolimpeza, foi realizado a medição do ângulo de deslizamento (AD) após confirmação do comportamento de super-hidrofobicidade com a modificação química da superfície com ácido esteárico. O valor de AD obtido foi de 8,66° ± 2,12, o que classifica a superfície como autolimpante, visto que o valor médio de AD foi inferior a 10°.

O presente trabalho obteve resultados superiores ao de Zhi *et al.* (2017), que fabricaram superfícies super-hidrofóbicas em substratos de alumínio jateados com partículas de areia, revestidos com ácido esteárico. Os pesquisadores relataram valores médios de 150° e 9° para o ângulo de contato e ângulo de deslizamento, respectivamente.

A Figura 6 apresenta uma sequência de imagens ilustrando o efeito de autolimpeza

da superfície super-hidrofóbica desenvolvida, partindo de uma condição inicial da superfície coberta por areia. Conforme gotejou-se água destilada, observou-se o rolamento das gotas de água pela superfície com consequente remoção das sujidades. A amostra permaneceu seca durante todo o procedimento de limpeza.

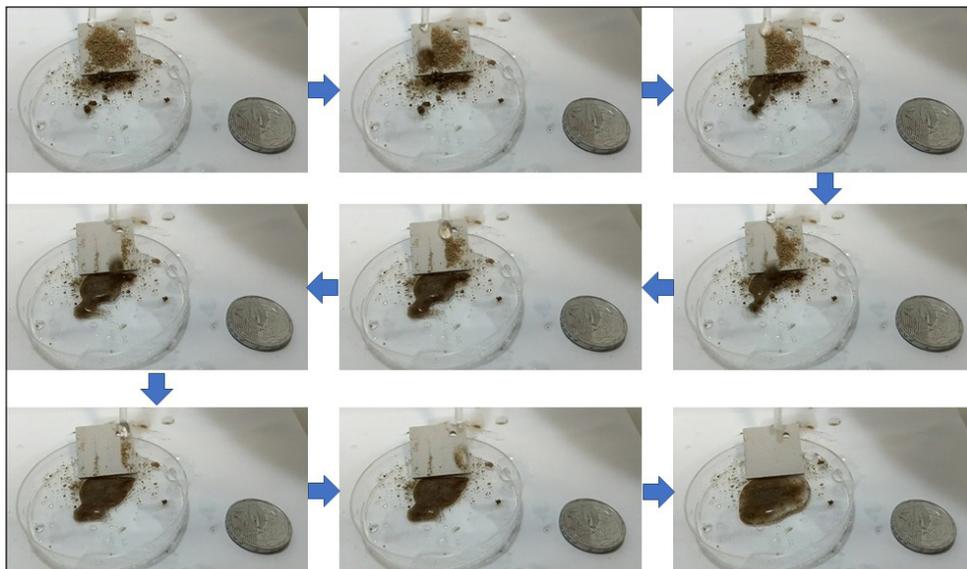



Figura 6: Sequência de imagens ilustrando o efeito de autolimpeza da superfície super-hidrofóbica desenvolvida.

5 I CONCLUSÕES

Através da metodologia aplicada foi possível obter revestimentos super-hidrofóbicos com propriedade de autolimpeza nas amostras de liga de alumínio 5052. Foram obtidos os valores médios de 151,44° e de 8,66° para os ângulos de contato e de deslizamento, respectivamente. Nas imagens de MEV, foi possível observar escavações em microescala geradas pelo ataque ácido por 20 minutos com HCl (2M). Também observou-se estruturas micrométricas com morfologia de flores e plaquetas nanométricas distribuídas ao longo da superfície. Essas estruturas micro-nanométricas foram associadas ao depósito de óxido de zinco e camadas lamelares de hidrotalcita, configurando uma estrutura hierárquica que favoreceu a obtenção do fenômeno de super-hidrofobicidade. O baixo valor percentual de perda de massa de 1,19% após ataque ácido foi satisfatório para aplicação industrial, pois valores elevados ocasionariam perda econômica significativa, proveniente do desperdício de material.

REFERÊNCIAS

BHUSHAN, B., Bionspired structured surfaces. **Langmuir**,[s.l.], v. 28, n. 3, p. 1698-1714, 2012.

CARATÓN, A.R.G., **Desenvolvimento de hidrotalcitas de Ni-Mg-Al como precursores na formação de óxidos mistos e suas aplicações em processos catalíticos de reforma de metano com CO_2**. Dissertação. 87 f. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

CARMONA-QUIROGA, P.M.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S.; VILES, H.A., Efficiency and durability of a self-cleaning coating on concrete and stones under both natural and artificial ageing trials. **Applied Surface science**, [s.l.], v. 433, p. 312-320, 2018.

CULLY, P.; KARASU, F.; MÜLLER, L.; JUAZEIN, T.; LETERRIER, Y., Self-cleaning and wear-resistant polymer nanocomposite surfaces. **Surface and Coatings Technology**, [s.l.], v.348, p. 111-120, 2018.

GUO, Y; WANG, Q; WANG, T., Facile fabrication of superhydrophobic surface with micro/nanoscale binary structures on aluminum substrate. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 257, n. 13, p. 5831-5836, 2011.

JIANG, D.; WEI, Z.; CHEN, J.; GUO, X.; YIN, L., Facile one-step chemical deposition process to fabricate superhydrophobic porous Cu films on Al alloy surface. **Materials Research Innovations**, [s.l.], v .22, p. 168-176, 2018.

KUMAR, A.; GOGOI, B., Development of durable self-cleaning superhydrophobic coatings for aluminum surfaces via chemical etching method. **Tribology international,** [s.l.], v. 122, p. 114-118, 2018.

LI, X.W.; ZHANG, Q.X.; GUO, Z.; YU, J.G.; TANG, M.K.; HUANG, X.J., Low-cost and large-scale fabrication of a superhydrophobic 5052 aluminum alloy surface with enhanced corrosion resistance. **RSC. Adv**., [s.l.], v. 5, p. 29639-29646, 2015.

LV, D.; OU, J.; XUE, M.; WANG, F., Stability and corrosion resistance of superhydrophobic surface on oxidized aluminum in NaCl aqueous solution. **Applied surface science**, [s.l.], v. 333, p. 163-196, 2015.

MAURER, J.A.; MILLER, M. J.; BARTOLLUCI. S. F., Self-cleaning superhydrophobic nanocomposite surfaces generated by laser pulse heating. **Journal of colloid and interfaces science**, [s.l.], v. 524, p. 204-208, 2018.

MOHAMED, A.M.A.; ABDULLAH, A.M.; YOUNAN, N.A., Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review. **Arabian journal of chemistry**, [s.l.], v. 8, p. 749-765, 2015.

SATAPATHY, M.; VARSHNEY, P.; NANDA, D.; MOHAPATRA, S.S.; BEHERA, A.; KUMAR, A., Fabrication of durable porous and non-porous superhydrophonic LLDPE/SiO2 nanoparticles coatings with excellent self-cleaning property. **Surface and coatings technology**, [s.l.], v. 341, p. 31-39, 2018.

SYAFIQ, A.; PANDEY, A.K.; ADZMAN, N.N.; RAHIM, N.A., Advances in approaches and methods for self-cleaning of solar photovoltaic panels. **Solar energy**, [s.l.], v. 162, p. 597-619, 2018.

XUE, X.; YANG, Z.; LI, Y.; SUN, P.; FENG, Y.; HE, Z.; QU, T.; DAI, J-G.; ZHANG, T.; QIN, J.; XU, L.; ZAHNG, W., Superhydrophobic self-cleaning solar reflective orange-gray paint coating. **Solar energy materials and solar cells**, [s.l.], v.174, p. 292-299, 2018.

YU, N.; XIAO, X.; YE, Z.; PAN, G. Facile preparation of durable superhydrophobic coating with self-cleaning property. **Surface and coatings technology**, [s.l.], v.347, p. 199-208, 2018.

ZHANG, P; LV, F.Y., A review of the recent advantages in superhydrophobic surfaces and the emerging energy-related applications. **Energy**, [s.l.], v. 82, p. 1068-1087, 2015.

ZHANG, X.; SHI, F.; NIU, J.; JIANG, Y.; WANG, Z., Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application. **J. Mater. Chem**., [s.l.], v. 18, p. 621-633, 2008.

ZHANG, X.; ZHANG, P.; WU, Z.; ZHANG, Z., Facile fabrication of stable superhydrophobic films on aluminum substrates. **Journal of Materials Science**, [s.l.], v. 47, p. 2757-2762, 2012.

ZHI, J-H.; ZHANG, L-Z.; YAN, Y.; ZHU, J., Mechanical durability of superhydrophobic surfaces: the role of surface modification technologies. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 392, p. 289-296, 2017.

CAPÍTULO 5

COMPORTAMENTO MECÂNICO EM TRAÇÃO E IMPACTO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIÉSTER REFORÇADOS COM FIBRAS DE TIMBÓ-AÇU

Data de aceite: 04/01/2021
Data de submissão: 18/10/2020

José Maria Braga Pinto
Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM)
Belém – Pará
http://lattes.cnpq.br/7538623816010352

Douglas Santos Silva
Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM)
Belém – Pará
http://lattes.cnpq.br/6353740518648585

Roberto Tetsuo Fujiyama
Universidade Federal do Pará, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia (PRODERNA), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM) e Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM)
Belém – Pará
http://lattes.cnpq.br/3165747089941318

RESUMO: O objetivo deste trabalho foi determinar as propriedades mecânicas de compósitos de matriz poliéster com reforços de fibras extraídas de uma espécie vegetal natural da floresta tropical da Amazônia, popularmente denominada de cipó timbó-açu, como alternativa aos compósitos poliméricos reforçados com fibras sintéticas ou com fibras vegetais tradicionalmente usadas. A matriz de poliéster utilizada foi a tereftálica pré-acelerada com naftenato de cobalto e curada à temperatura ambiente com catalisador peróxido de metil-etilcetona (MEK) na proporção em relação à resina de 0,33% em volume. As fibras foram preparadas manualmente a partir dos cipós de timbó-açu. Os compósitos foram preparados com fibras cortadas manualmente com os comprimentos de 5, 10 e 15 mm que apresentaram resistência à tração de 9,89 (± 2,16) MPa para o reforço de 5 mm, 11,84 (± 2,23) MPa para o reforço de 10 mm e 19,42 (± 3,15) MPa para o reforço de 15 mm. Ao ensaio de impacto Charpy os materiais compósitos apresentaram valores crescentes conforme o aumento do comprimento do reforço, sendo de 13,43 (± 1,61) kJ/m² para o reforço de 5 mm, 13,73 (± 5,80) kJ/m² para o reforço de 10 mm e para os compósitos reforçados com fibras de 15 mm de comprimento, o valor da resistência ao impacto foi 16,60 (± 5,83) kJ/m². Posterior ao ensaio mecânico de tração e impacto, as superfícies de fratura das amostras foram analisadas para a verificação dos principais mecanismos de falha. As análises foram feitas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV).
PALAVRAS-CHAVE: Compósitos poliméricos; propriedades mecânicas; fibra de timbó-açu.

MECHANICAL BEHAVIOR IN TENSION AND IMPACT OF POLYESTER MATRIX COMPOSITES REINFORCED WITH TIMBÓ-AÇU FIBERS

ABSTRACT: The objective of this work was to determine the mechanical properties of polyester

matrix composites with fiber reinforcements extracted from a natural plant species from the Amazon rainforest**,** popularly called timbó-açu vine, as an alternative to polymeric composites reinforced with synthetic fibers or with vegetable fibers traditionally used. The polyester matrix used was pre-accelerated terephthalic with cobalt naphthenate and cured at room temperature with methyl ethyl peroxide (MEK) catalyst in proportion to the 0,33% by volume resin. The fibers were prepared manually from the timbó-açu vines. The composites were prepared with fibers cut manually with the lengths of 5, 10 and 15 mm that presented tensile strength of 9,89 (± 2,16) MPa for the reinforcement of 5 mm, 11,84 (± 2,23) MPa for 10 mm reinforcement and 19,42 (± 3,15) MPa for 15 mm reinforcement. In the Charpy impact test, the composite materials showed increasing values as the reinforcement length increased, being 13,43 (± 1,61) kJ/m² for the 5 mm reinforcement, 13,73 (± 5,80) kJ/m² for 10 mm reinforcement and for 15 mm long fiber-reinforced composites, the impact resistance value was 16,60 (± 5,83) kJ/m². After the mechanical test of traction and impact, the fracture surfaces of the samples were analyzed to verify the main failure mechanisms. Analyzes were performed using a scanning electron microscope (SEM).
KEYWORDS: Polymeric composites; mechanical properties; timbó-açu fiber.

1 I INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico relacionado com as exigências de consumo continua a aumentar a demanda sobre os recursos globais, levando a grandes questões de disponibilidade de material e sustentabilidade ambiental (FARUK et al., 2012).

A utilização de materiais renováveis e biodegradáveis são algumas das opções para melhorar a qualidade de vida em nosso planeta. Entre os diversos recursos naturais estão os materiais lignocelulósicos, dos quais cerca de 2,5 bilhões de toneladas estão disponíveis em nosso planeta, e têm sido usados desde 6000 a.C. (KOZLOWSKI., et al 2004). As fibras lignocelulósicas estão disponíveis em muitos desses materiais, que são chamados também de fibras naturais ou fibras vegetais.

Diante disso, a utilização de fibras naturais, como reforço para compósitos poliméricos substituindo fibras sintéticas, especialmente fibras de vidro, vem crescendo nas últimas décadas para diferentes setores industriais, tais como embalagens, automóveis e até mesmo no setor da construção (WAMBUA et al., 2007). Isto acontece devido, principalmente, às suas características únicas, como abundância, biodegradabilidade, baixa densidade, natureza não tóxica, menos abrasividade aos equipamentos de transformação e propriedades mecânicas úteis, bem como baixo custo (MONTEIRO et al., 2006).

Contudo, as fibras naturais não são uma alternativa livre de problemas. Na prática, existem deficiências que estão relacionadas ao seu elevado grau de absorção de umidade e sua baixa estabilidade dimensional (LEVI NETO e PARDINI, 2006). Por isso, um conhecimento cada vez mais aprofundado sobre todas as características das fibras naturais, tem permitido o desenvolvimento de técnicas de tratamentos que permitem solucionar as principais limitações do uso de fibras naturais em materiais compósitos (CASTRO, 2013).

A fibra vegetal objeto do presente trabalho não pertence ao grupo das fibras tradicionalmente cultivadas para este fim. De acordo com sua utilização de suas fibras, é classificada como uma planta secundária. (FARUK et al, 2012), as fibras, são oriundas dos cipós das florestas nativas e sua extração deve obedecer aos requisitos de manejo sustentável.

O cipó timbó-açu é definido como uma planta de hábito hemiepífito secundário e, ao contrário da epífita verdadeira, germinam no solo da floresta e, quando as mudas atingem um potencial de crescimento, sobem nos troncos para se instalarem nas copas das árvores, mandando raízes aéreas em direção ao solo. O timbó-açu pertence ao gênero *Heteropsis* e como outros do gênero são abundantes no dossel da vegetação em florestas tropicais.

Com isso, o presente estudo propõe desenvolver e caracterizar o compósito de matriz polimérica utilizando resina poliéster, tendo como agente de reforço, fibras curtas da espécie vegetal florestal timbó-açu e avaliar suas propriedades para potencializar a aplicação como alternativa aos compósitos tradicionalmente pesquisados.

2 I MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

O polímero utilizado na elaboração do trabalho foi a resina poliéster tereftálica insaturada pré-acelerada e o agente catalisador peróxido de metil-etil-cetona (MEK) na proporção de 0,33% em volume. Com esta proporção, Rodrigues (2008), obteve boas propriedades mecânicas em compósitos poliméricos reforçados por fibras naturais.

A fibra técnica utilizada para o desenvolvimento deste trabalho, obtida a partir do cipó (raiz aérea) foi adquirida junto aos artesões da cidade de Belém-PA, que segundo informações dadas, foram trazidas do município de Igarapé-açu-PA.

2.2 Métodos

As fibras utilizadas para fabricação do compósito foram cortadas manualmente, com auxílio de tesoura, nos comprimentos de 5, 10 e 15 mm. Para compósitos com reforço com fibras curtas dispostas aleatoriamente, a preparação dos corpos de prova dos ensaios de tração e impacto, utilizou-se moldes, anteriormente preparados em silicone, em função da simplicidade de fabricação e que na maioria das vezes dispensou a utilização de produto desmoldante.

A fração mássica do reforço dos compósitos foi determinada pela capacidade volumétrica do molde, isto é, pelo preenchimento completo dos moldes pelas fibras, sem compactação. Em recipiente com a resina de poliéster com agente de cura na proporção 0,33% (v/v), as fibras foram adicionadas e homogeneizadas manualmente por cinco minutos, quando foram vertidas nos moldes de silicone sem desmoldante, sem compactação ou vibração e em base rígida e plana.

O processo de cura foi feito em local aberto à temperatura ambiente. Após 15 dias de cura passou-se à fase seguinte que consistiu na preparação/ajustes dos corpos de prova para o ensaio de tração e impacto com as dimensões da norma ASTM D 638 e ASTM D 6110, respectivamente. Como as fibras assumiam posições aleatórias no molde, foi necessário fazer o acabamento por lixamento com lixa para madeira, principalmente, na face superior do corpo de prova.

Os ensaios de tração foram realizados no laboratório do curso de engenharia de materiais do Instituto Federal do Pará (IFPA), em Belém-PA, em uma máquina de tração Universal da marca Arotec, modelo WDW-100E, com velocidade de ensaio de 5 mm/min e célula de carga de 5 kN.

Os ensaios de impacto foram realizados em máquina utilizando martelo acoplado a pêndulo. O objetivo foi medir a energia absorvida pelo material durante a solicitação sob esforço de impacto. Esta energia é obtida através do balanço de energias potencial (altura relativa à amostra) e cinética (velocidade desenvolvida) ao qual o martelo é submetido. Os corpos de prova foram preparados nas dimensões de 127 x 12,7 x 12,7 mm.

Posterior ao ensaio mecânico de tração e impacto, as superfícies de fratura das amostras foram analisadas para a verificação dos principais mecanismos de falha. As análises foram feitas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV).

A Figura 1 mostra a forma e as dimensões do corpo de prova e imagem dos compósitos poliméricos com reforço de fibras de timbó-açu nos comprimentos de 5, 10 e 15 mm, prontos para serem submetidos aos ensaios de tração.

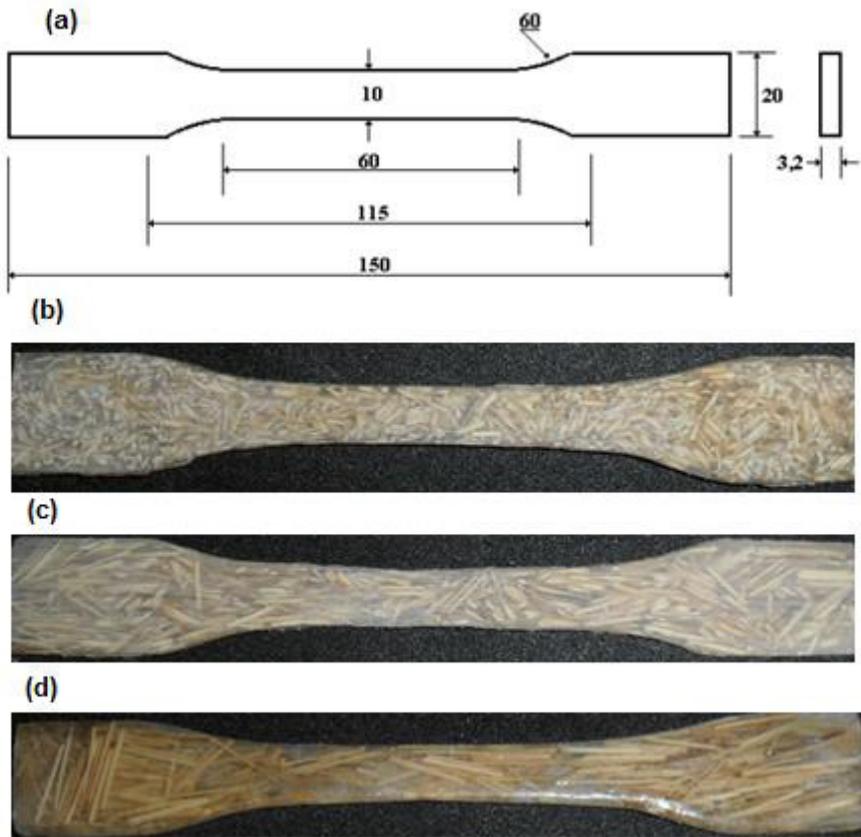



Figura 1: Corpos de prova dos compósitos para ensaio à tração: (a) forma e dimensões; (b) compósito polimérico com fibras de 5 mm; (c) compósito polimérico com fibras de 10 mm; (d) compósito polimérico com fibras de 15 mm.

3 I RESULTADOS

3.1 Ensaio de tração

Os resultados obtidos pelos ensaios de tração tais como, resistência, alongamento, módulo de elasticidade e fração mássica estão apresentados na Tabela 1, onde mostra os dados obtidos dos ensaios à tração dos compósitos de resina poliéster com reforço em fibras de timbó-açu, com comprimentos variados, que possibilitam uma visão global dessas características do compósito.

Reforço	Resistência Máxima à Tração (MPa)	Alongamento na Carga Máxima (%)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Fração Mássica (%)
5 mm	9,89 ± 2,16	5,43 ± 1,21	0,17 ± 0,05	15,31
10 mm	11,84 ± 2, 23	5,62 ± 1,90	0,20 ± 0,06	15,24
15 mm	19,42 ± 3,15	8,05 ± 1,67	0,25 ± 0,04	12,33

Tabela 1: Dados dos ensaios à tração dos compósitos de resina poliéster e fibras de timbó-açu.

Compósitos com fibras curtas de Timbó-açu com comprimento médio de 15 mm, apresentaram valores de força, resistência, alongamento e módulo elástico superiores aos compósitos com reforço de fibras nos comprimentos de 5 e 10 mm. Este comportamento é explicado pela maior interação entre a matriz e a fibra. A Figura 2 mostra as curvas força x deslocamento do compósito polimérico de resina poliéster/catalisador 0,33% (v/v) com reforço de fibra de 5, 10 e 15 mm de comprimento dispostas aleatoriamente.

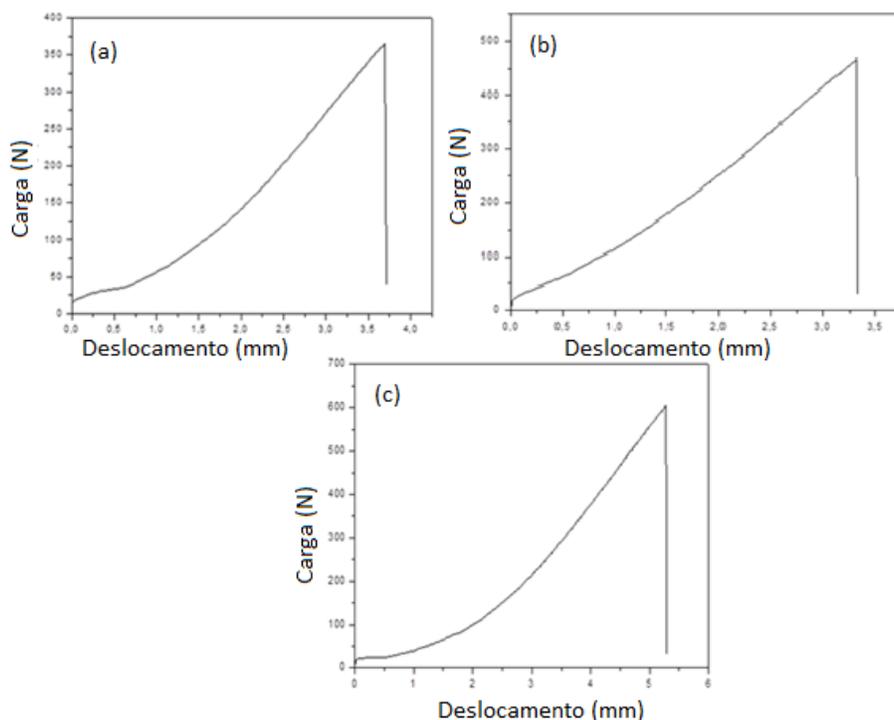



Figura 2: Curvas para os comprimentos de 5 mm (a), com 10 mm (b) e com 15 mm (c).

As curvas apresentadas nesta figura mostram que o compósito de matriz poliéster reforçado com fibras de timbó-açu, apresenta comportamento semelhante aos apresentados

por RODRIGUES (2008), KUWAHARA (2014) e RIBEIRO (2015) que avaliaram compósitos de mesma matriz reforçados por fibras curtas de sisal, bambu e sisal e juta e sisal, respectivamente, onde mostram que estes compósitos apresentaram fraturas frágeis.

3.2 Ensaio de impacto

Os resultados dos ensaios de impacto mostram que houve aumento no valor da resistência ao impacto, para o acréscimo do comprimento do reforço, que demonstra que as fibras mais longas apresentam maior absorção de energia de impacto. A Tabela 2 mostra os valores para o compósito com reforços de fibras de timbó-açu.

Reforço	Resistência ao Impacto Charpy / Desvio Padrão (kJ/m²)	Fração Mássica (%)
5 mm	13,43 ± 1,61	15,31
10 mm	13,73 ± 5,80	15,24
15 mm	16,60 ± 5,83	12,33

Tabela 2: Dados de ensaios ao impacto Charpy dos compósitos de resina poliéster e fibras de timbó-açu.

No caso de ensaios de impacto, é difícil prever se um plástico reforçado ou um não reforçado terá comportamento superior, isto ocorre porque o aumento de rigidez com o reforço produzirá maior absorção de energia para uma determinada deformação da amostra quando ocorre flexão (antes da quebra), no entanto, a fratura ocorrerá a uma deformação menor que o de uma amostra não reforçada devido ao maior caráter quebradiço (DE e WHITE, 1996).

Com o aumento da fração volumétrica de fibras, os mecanismos de absorção de energia são favorecidos, resultando em mais área superficial e consequentemente maior energia de fratura.

De acordo com Silva (2003) a inclusão de fibras e aumento da fração de fibras dentro da matriz tendem a aumentar a resistência ao impacto, pois, as fibras atuam como barreiras dificultando a propagação da trinca na matriz.

Alguns autores consideram a alta tenacidade à fratura e resistência ao impacto a principal vantagem de compósitos com fibras naturais. Porém, a resistência mecânica do compósito é muito dependente da resistência interfacial e, como visto, uma alta resistência interfacial pode diminuir a capacidade de absorção de energia do compósito. Em suma, uma maior resistência ao impacto nem sempre está associada com alta resistência mecânica. O balanço entre estas propriedades dependerá da aplicação pretendida.

3.3 Fractografia de compósito submetido à tração

Os compósitos tiveram as regiões fraturadas estudadas por micrografia, utilizando o microscópio eletrônico de varredura (MEV). As imagens estão apresentadas na Figura 3 para compósito com reforço de fibras com 5 mm, na Figura 4 para compósitos com reforço de 10 mm de comprimento e na Figura 5 para compósitos poliméricos com reforço de fibras com comprimento de 15 mm. As superfícies fraturadas dos compósitos com reforço de fibras de cinco mm mostradas na Figura 3 apresentam sinais de que não houve uma efetiva interação dos componentes, isto é, reforço com este comprimento não é eficiente. As imagens também mostram fibras que em função de não ser completamente envolvidas pela matriz, criam regiões onde não ocorre a transferência de tensões da matriz às fibras. Este fato pode explicar a menor resistência à tração que este compósito apresentou com relação aos compósitos com reforços de maior comprimento e menores frações mássicas. A superfície também apresentou o fenômeno de descolamento ou arrancamento das fibras, mostrado na fratura da fibra fora do plano da fratura da matriz. Também é possível ver pontos escuros na seção fraturada, que possivelmente são bolhas de ar derivadas do processo de homogeneização da mistura. As fibras que no processo de moldagem, ficaram locadas oblíquas ou até transversalmente ao sentido da aplicação da carga de ensaio, pouco contribuíram para acréscimo do valor de resistência do compósito à tração. É possível observar que houve descolamento e arrancamento.

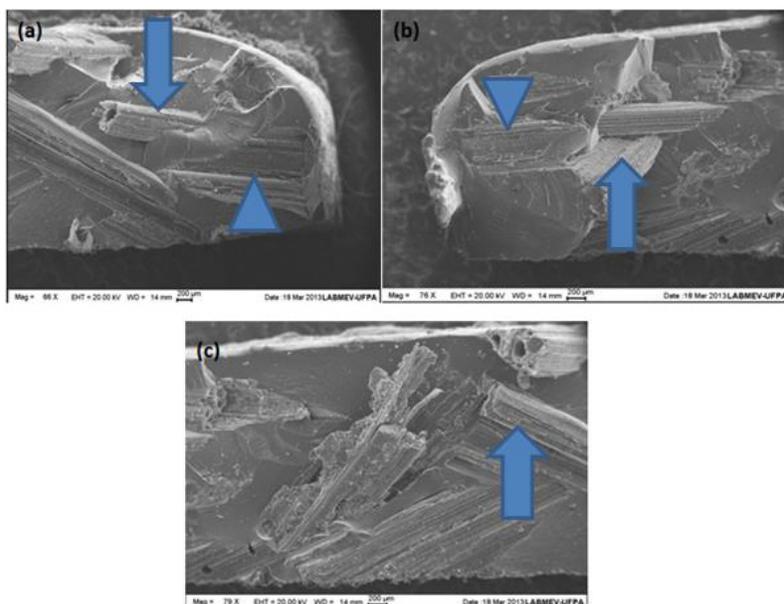



Figura 3: Micrografias de MEV do compósito polimérico com reforço de fibras de timbó-açu não tratadas com 5 mm: seção próxima às bordas, (a) aumento de 66 vezes, (b) aumento de 76 vezes e região central (c) aumento de 79 vezes.

A Figura 4 mostra que no compósito com reforço de 10 mm, as fibras também estão posicionadas oblíquas ao sentido do carregamento. Ocorreu descolamento, arrancamento e ruptura da fibra, fato que não é facilmente observado no compósito com 5 mm do reforço. As setas indicam micro vazios com nucleação e propagação de trinca.

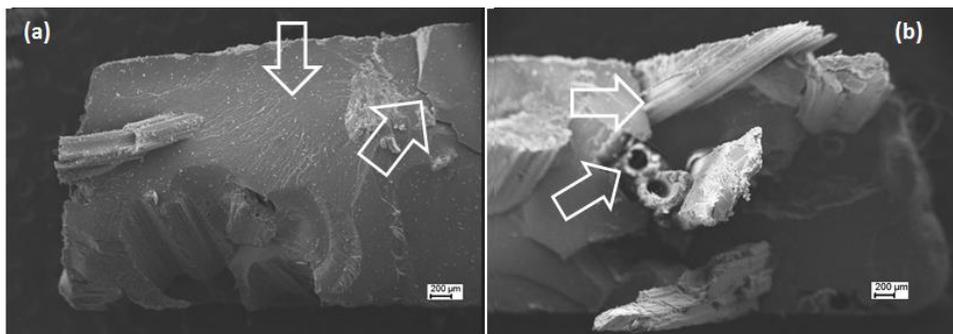



Figura 4: Micrografias de MEV do compósito polimérico com reforço de fibras de timbó-açu não tratadas com 10 mm: (a) aumento de 75 vezes, (b) aumento de 63 vezes.

Na Figura 5, as fibras apresentam um posicionamento mais alinhado com o sentido do carregamento, em função do comprimento da fibra de 15 mm. Havendo maior transferência de carga, a ruptura da matriz e do reforço tende a ocorrer conjuntamente. Com comprimento de 15 mm, as fibras começam a ser eficientes como reforço.

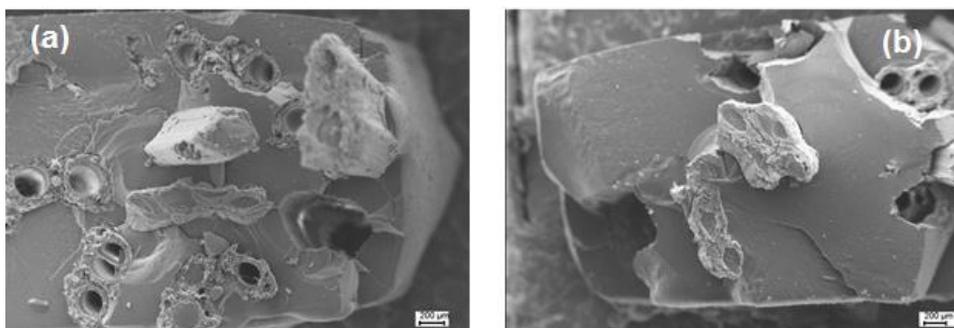



Figura 5: Micrografias de MEV do compósito polimérico com reforço de fibras de timbó-açu não tratadas com 15 mm: (a) aumento de 90 vezes, (b) aumento de 83 vezes.

3.4 Fractografia de compósito submetido a impacto

Dos corpos de prova rompidos nos ensaios de impacto foram extraídos corpos de prova para que fossem submetidos à microscopia eletrônica de varredura (MEV). As Figuras 6, 7 e 8 apresentam as micrografias dos compósitos com os reforços de 5, 10 e 15

mm, respectivamente. As fissuras nas superfícies da matriz, principalmente, nas Figuras 6 e 7 denotam o cisalhamento feito pela ação do martelo de impacto. A Figura 7(b) mostra que houve esmagamento da fibra.

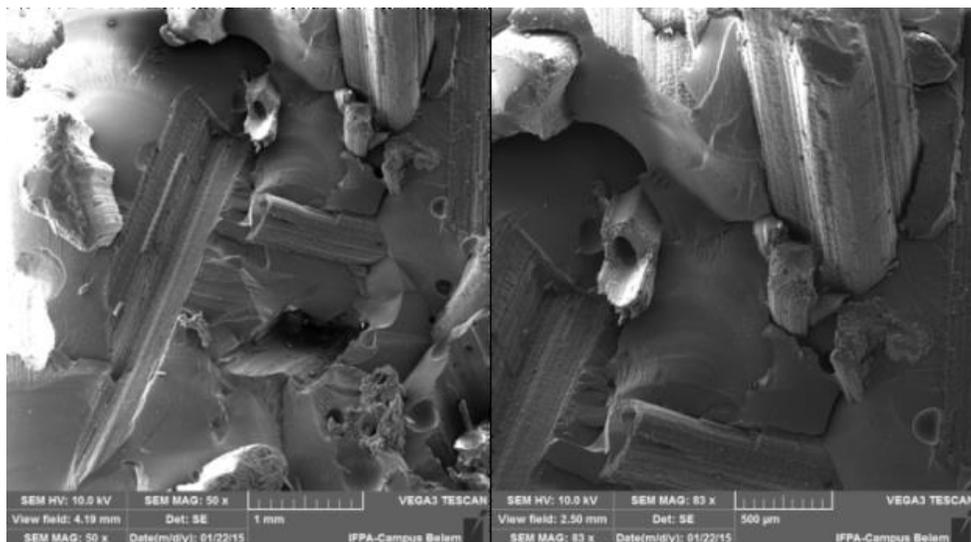



Figura 6: Micrografias da região fraturada do ensaio de impacto dos compósitos com reforço de fibras de timbó-açu com 5 mm: (a) Ampliação de 50 vezes, (b) ampliação de 83 vezes.

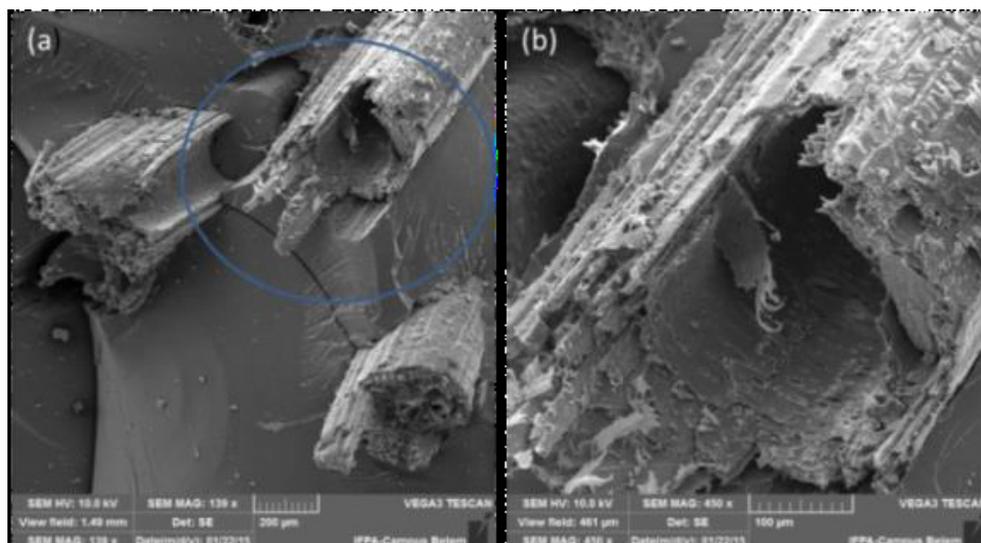



Figura 7: Micrografias da região fraturada do ensaio de impacto dos compósitos com reforço de fibras de timbó-açu com 10 mm: (a) Ampliação de 139 vezes, (b) ampliação de 450 vezes.

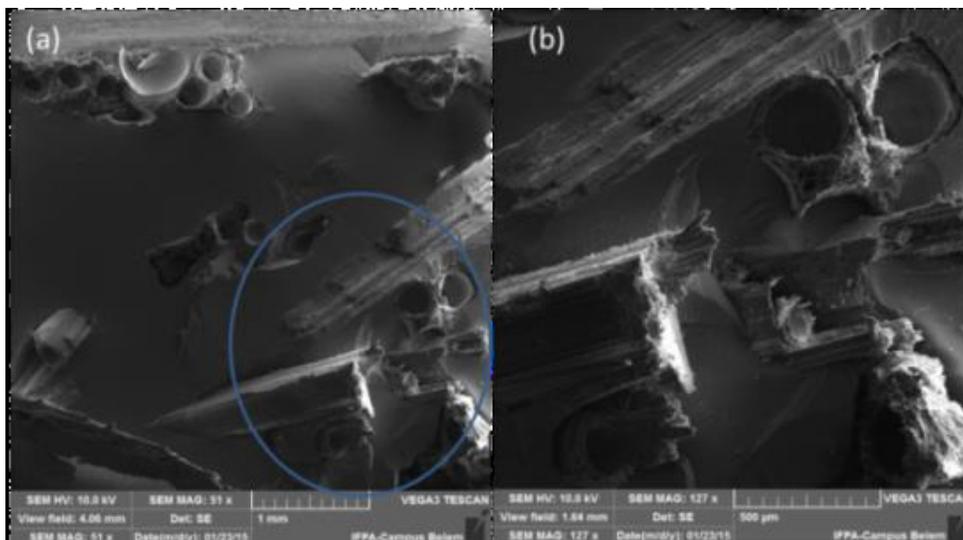



Figura 8: Micrografias da região fraturada do ensaio de impacto dos compósitos com reforço de fibras de timbó-açu com 15 mm: (a) Ampliação de 51 vezes, (b) ampliação de 127 vezes.

4 | CONCLUSÃO

A preparação dos corpos de prova dos compósitos, mesmo que, antes do lançamento nos moldes a mistura de resina e reforço tivesse sido cuidadosamente homogeneizada, quando analisada por microscopia eletrônica de varredura, apresentou para o reforço de 15 mm uma tendência de alinhamento com a maior dimensão do molde.

A caracterização mecânica dos compósitos apresentou os resultados de resistência máxima à tração de 9,89 (± 2,16) MPa; 11,84 (± 2,23) MPa e 19,42 (± 3,15) para os reforços de 5, 10 e 15 mm, respectivamente e a tenacidade ao impacto foi de 13,43 (± 1,61) kJ/m² para o compósito com reforço de 5 mm de comprimento, 13,73 (± 5,80) kJ/m² para reforçado com 10 mm e 16,60 (± 5,83) kJ/m² para reforçado com 15 mm.

A variação no comprimento do reforço nos compósitos mostrou que, relativamente à tração e impacto, o aumento no comprimento resultou em acréscimo nos valores destes parâmetros mecânicos.

A análise dos compósitos feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das regiões fraturadas mostra presença de cavidades e vazios derivados de falha na homogeneização da mistura ou de moldagem por deficiente molhamento das fibras pela matriz, descolamento influenciado pela fraca adesão fibra/matriz, característica dos compósitos poliméricos com fibras vegetais sem tratamento superficial, inerentes da morfologia hidrofílicas destas e hidrofóbicas da cadeia polimérica da matriz.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto Federal do Pará Campus Belém e ao apoio financeiro da CAPES, CNPq e Pró Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação da Universidade Federal do Pará.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 638. **Standard Test Method for Tensile Properties of Plastic**. Philadelphia: ASTM, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 6110. **Standard Test Method for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens**. Philadelphia: ASTM, 2010.

DE, S. K.; WHITE, J. R. **Short Fibre-Polymer Composites**. Wood head, Publishing Limited England, pg 2, 3, 64, 65. 1996.

FARUK, O.; BLEDZKI, A. K.; FINK, H. P.; SAIN, M. **Biocomposites Reinforced With Natural Fibers: 2000-2010**. Progress in Polymer Science, n. 37, p. 1552-1596, 2012.

KOZLOWSKI, R.; RAWLUK, M.; BARRIGA, J.; **State of The Art-Production, Processing and Applications of Fibrous Plants**. In: Sivam RL, Araújo RC, editors. 2nd international conference on textile engineering (SINTEX-2004) Proceedings, September 7–11; Natal, in CD-ROM, Paper No.TIP-1-007. 2004.

KUWAHARA, M. **Compósitos de Poliéster Reforçados por Fibras de Bambu e Sisal: Características Mecânicas e Aspectos Fractográficos**. 2014. 93f. Dissertação (mestrado em engenharia mecânica). Instituto de Tecnologia. Universidade Federal do Pará, 2014.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L. C. **Compósitos Estruturais: Ciência e Tecnologia**. São Paulo: Edgar Blucher, 2006.

MONTEIRO, S.N.; AQUINO, R.C.M.P.; LOPES, F.P.D.; D'ALMEIDA, J.R.M. **Tenacidade ao Entalhe por Impacto Charpy de Compósitos de Poliéster Reforçados com Fibras de Piaçava**. Matéria vol.11 no. 3. Rio de Janeiro – RJ. July / Sept. 2006.

RIBEIRO, M. M. **Comportamento em Tração/flexão e Aspecto Fractográfico de Matriz Poliéster com Pó de Aerosil e de Madeira com a Inclusão de Fibras Curtas de sisal e Juta**. 2015.198f. Dissertação (mestrado em engenharia mecânica). Instituto de Tecnologia. Universidade Federal do Pará, 2015.

RODRIGUES, J. S. **Comportamento Mecânico de Material Compósito de Matriz Poliéster Reforçado por Sistema Híbrido Fibras Naturais e Resíduos da Indústria Madeireira**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Mestrado em Engenharia Mecânica, Belém, 2008.

SILVA, R. V. **Compósito de Resina Poliuretano Derivada de Óleo de Mamona e Fibras Vegetais**. 2003. 157 p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2003.

WAMBUA, P.; VANGRIMDE, B.; LOMOV, S.; & VERPOEST, I. **The Response of Natural Fibre Composites to Ballistic by Fragment Simulating Projectiles**. Composite structures. 77, 232-240, (2007).

CAPÍTULO 6

ROADMAP PROPOSAL: PCB AND NANOFIBERS AS STRATEGY FOR INCREASING PROCESS INTENSIFICATION

Data de aceite: 04/01/2021
Data de submissão: 22/10/2020

Ana Neilde Rodrigues da Silva
DSE, Faculdade de Tecnologia de São Paulo, Centro Paula Souza
LSI, PSI, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
http://lattes.cnpq.br/2391615767440759

Neemias de Macedo Ferreira
Micropress S/A
http://lattes.cnpq.br/5226105462828900

Maria Lúcia Pereira da Silva
DSE, Faculdade de Tecnologia de São Paulo, Centro Paula Souza
LSI, PSI, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
http://lattes.cnpq.br/6130284183442792

RESUMO: Este trabalho teve como objetivo propor um roadmap para produção de dispositivos miniaturizados úteis para intensificação de processos, uma tendência irreversível na área de Engenharia Química e/ou Materiais. A característica que o distingue é o uso de tecnologia madura, e material de baixo custo. A metodologia utilizou-se das técnicas consagradas na área de eletroeletrônicos para o desenvolvimento de processos e produtos eletrônicos além da proposta de roadmap. Foi possível observar que a maioria das etapas de produção necessárias pode ser obtida usando a tecnologia de produção de placas de circuito impresso. Um novo setup desenvolvido para depositar nanofibras poliméricas no dispositivo foi apresentado. O setup além de ser de relativo baixo custo é facilmente integrado a outras etapas de produção do dispositivo. A etapa limitante do desenvolvimento é a selagem do conjunto, que deverá ser desenvolvida de acordo com a tecnologia de fabricação de PCI.
PALAVRAS-CHAVE: Intensificação de processo, nanofibras, PCI, eletrofiação, roadmap.

PROPOSTA DE ROADMAP: PCI E NANOFIBRAS COMO UMA ESTRATÉGIA PARA INTENSIFICAÇÃO DE PROCESSOS

ABSTRACT: This work aimed to propose a roadmap for the production of miniaturized devices useful for intensifying processes, an irreversible trend in the area of Chemical Engineering & Materials. The distinguishing feature on this work is the use of a mature technology, and low-cost material. The methodology is based on techniques established in the electronics field for the development of processes, products and the proposal of roadmaps. It was observed that most of the necessary production steps can be achieved using printed circuit board technology. A new setup developed to electrospun polymeric nanofibers to a device was presented. The setup, in addition to this relatively low cost, is easily integrated with other devices production steps. The limiting step on the development is the sealing of the device, which must be developed according to the technology of printed circuit boards.
KEYWORDS: Process intensification, nanofiber, PCB, electrodynamic focusing, roadmap.

1 I INTRODUCTION

On the electronic sector, the impressing development that occurred on the last decades depended on, among several factors, the design of really miniaturized and multifunctional devices. Furthermore, this miniaturization trend spread in many other production sectors and for some of them, such as Chemical Engineering and Materials, it also corresponds to true revolution, as can be seen on Table 1 and will be explained throughout this item.

Chemical Engineering field was one of the most benefitted areas from the miniaturization tendencies that occurred on the last few decades, mainly due to the concept of Process Intensification (PI). PI consists in a well-defined strategy for improvement of products and processes. Although there are many distinct definitions for PI, in a broad approach as assigned by (STANKIEWICZ & MOULIJN, 2000), it can be defined as "any chemical engineering development that leads to a substantially smaller, cleaner, and more energy efficient technology". As shown on Table 1, PI is an important research topic (almost 60K appearances) for chemical Engineering areas (more than 30K appearances); however, the miniaturization as a trend and microreactors as a consequence became a meaningful topic only on XXI century (EHRFELD et al, 2000)(AGAR, 1999).

Printed circuit board (PCB) technology is a well-established production area that allows defining thin conductive tracks and pads etched on a copper foil laminated on an insulating substrate, rigid or flexible, aiming at support mechanically and connect electrically electronic components.

In addition, it is possible manufacturing miniaturized devices for PI development using the PCB processes, even in flexible laminates (TSAI et al, 2006)(MATLOSZ; RODE; COMMENGE, 2001), but it is uncommon, as shown on Table 1. On the approximately 200 references listed the majority PCBs are used as waste, for copper or gold recover. On the remaining uses, the miniaturized devices are mainly produced in silicon and PCBs function is just for electrical connection and control. Moreover, just few of these devices are microreactors.

Polymeric nanofiber produced by electrospinning is other really hot research topic, due to the huge amount of uses a nanofiber can present (CHEN et al, 2018)(SOLTANI et al, 2020)(FANG & LIN, 2019). However, the use of such material to improve PI did not attracted attention up to the last decade.

Descriptors	# of appearance	Period, first appearance etc.
“Process intensification”	59,200	Anytime
	61	first appearance on the 1960´s decade
+ “chemical engineering”	32,300	Anytime,
	30	first appearance on the 1960´s decade
+ microreactor	3,550	Anytime, only one register up to 1990
“Process intensification” “printed circuit board”	185	Anytime
Silicon	123	Anytime
Waste	27	Anytime
+ microreactor	40	Anytime
Nanofibers	523,000	Anytime
	234,000	Last decade
+ microreactor	5,530	Anytime
	4,690	Last decade
+ “process intensification”	1900	Anytime
	1,800	Last decade
“process intensification” “printed circuit board” nanofiber	10	Anytime and first appearance in 2016
* - all information was obtained using Google Scholar		

Table 1 – Numbers of descriptors (Process Intensification, PCB, nanofiber) as a function of time

Furthermore, also only on the last decade the use of nanofibers in microreactors became a research trend (CHEN et al, 2018)(SILVA et al, 2017) Therefore, with the context previously described it is not a surprise that the use of PCBs and nanofibers on PI development was not intended up to 2016.

Nonetheless, PCBs is a mature technology that Paul, Sharma and Doolen (2005) (SHARMA, 2005) proved to be useful on manufacturing of parallel microchannels, well sealed and with high aspect ratio. However, on the only 10 appearances, none of them deals with PCB as microreators or device development for process intensification using PCB technology. In other words, there is a gap on this field that this work envisages to cover; for that matter, the limiting steps of development is evaluated in proofs of concept and, on a subsequent stage, a roadmap is proposed.

2 I METHODOLOGY

Roadmap as a tool for the development of products and processes or even research steps is a common strategy in semiconductor area. For this area, since 1998 the International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS[1]) helped the global semiconductor

1 Since 2017 ITRS is no longer reviewed; however, due to IEEE initiative, a new roadmap, named the International Roadmap for Devices and Systems (IRDS) was created in 2016.

producers and researchers to foresee the needs to be attended. As pointed out by IEEE[2], semiconductor industry is the only one that begun with a roadmap. Furthermore, IEEE states roadmap purpose as a reference “to stimulate innovation in various areas of technology” and also reminds that “compasses an immense scope of the electronics industry … everything from applications needs down through device and manufacturing requirements”. Nonetheless, this roadmap does not consider PI. There are many definitions for roadmap, a broad one (MÜNCH; TRIEFLINGER; LANG, 2019), also used in this work, is to envisage away the product can reach its objective and the work required for that.

Stankiewicz & Moulijn (2000), in their revision, bring up a possible roadmap, as Figure 1 summarizes, which points out to the needs of channels with small dimensions and well-defined geometry. Furthermore, these channels must allow the production of multifunctional equipment, which can be done by channel thickness variations and\or curved structures. The same considerations can explain the design for reactors and mixers. Finally, mass & energy transfer depend not only on design (dimensions) but also on materials choice.

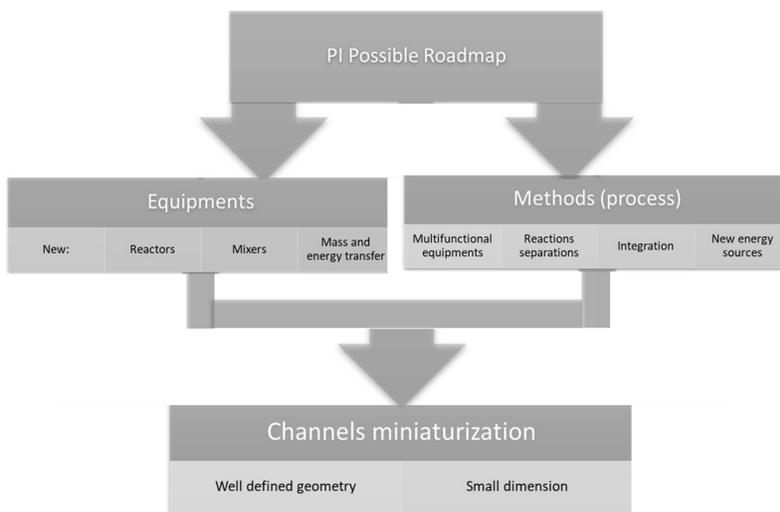



Figure 1 – Possible roadmap for PI and miniaturization

As previously commented, PCB is a mature technology on the electronic sector that offers several advantages such as: rapid prototyping techniques, low cost, mass production, amenable technology with no complex process. The production of small channels is a possibility, i. e., also permits miniaturization. Since almost everything could be done on a PCB, temperature sensors, flow sensors, microvalves, microreactors, micromixers, in the last decades it has been attempts on manufacturing of sensors and microreactors with the help of PCB technology. Some examples are a microfluidic system (MERKEL; GRAEBER;

2 https://irds.ieee.org/

PAGEL, 1999), a disposable microreactor manufactured using photoresist and flexible laminate (TSAI et al, 2006), among others (TEMIZ et al, 2015)(PAPADOPOULOS et al, 2014). However, none of them consider the needs for PI development.

The possibility of well-defined channels geometry using PCB technology solves only part of the roadmap problem. On unit operations it is usual columns (long channels) as reactors; however, in order to increase efficiency and yield, the commonest columns are the packed ones. Furthermore, these columns are also useful on the integration of more than one unit operation (BHANDARE, 2019) and, due to the required small dimensions, micro and nano fibers as package material seem to be the natural path.

Polymeric nanofibers have a wide range of applications as structural material in composites and have been extensively investigated by the academic community. Since most of the nanofiber's atoms are on the surface, they offer several advantages in chemical and physical properties, resulting in a huge challenge in basic and applied research. Thus, the main advantages include the high surface area to volume ratio and high length to diameter ratio of these nanoscopic materials. On the nano-scale, polymeric fibers offers some potential chemical and biological applications, such as filters for gases or liquids, support for high temperature catalysts, enzyme immobilization, control of materials heating in the aerospace industry, sensors, manufacturing of nanostructured surfaces (for sieves and nanofilters), injection systems, reaction nanocameras and fluidic nanomixers, manufacturing of logic fluidic devices, among other examples. Thus, produce sensitive layers based on nanofibers is an interesting process. (LIU et al, 2009)(JO et al, 2011)(GIANNITELLI et al, 2018)

Thus, the sequential step on roadmap definition is the setting of boundary conditions for each production phase (Figure 2).

Design → Simulation → PCB Manufacturing → Fiber Deposition

Figure 2: Production phases

The design phase should determine the best shape for developing the proof of concept, i.e., testing limits of an operational device. In this case, microchannels on "S" shape are the best option since they are well know, of commonest use, useful for different classes of reactions, and also allow easy connection to micromixers, among others (integrated unit operations).

On the simulation phase, should be considered that the "S" shape microreactor is well known, but its behavior in small and packed dimensions can lead to unexpected fluid behavior.

PCB phase should consider the simplest technology available and fiber deposition should unravel ways of producing different materials with different surface characteristics, such as adsorption, catalysis, acid or basic resistance etc. Furthermore, it is also expected a minimum of experimental steps, preferentially a single step.

On the proofs of concept developed, and described on this work, microreactors were simulated using Fem Lab 3.2® software. The project used CAD software, and microchannels have been defined in copper-clad PCB laminates by photolithographic process. Deposition of nanofibers inside the microreactor channel was carried out on a homemade electrodynamic focusing setup and using electrospinning polymeric solutions (SILVA et al, 2017). Optical microcopy was used for devices visualization.

3 I RESULTS AND DISCUSSIONS

This item shows the decisions to be taken, in order to assure the feasibility of the roadmap; the proofs of concept – already done or required ones on further steps and the roadmap itself.

3.1 Decisions to be taken

Design: for PI purposes, as stated on the Methodology item, the important development is the channels, both dimensions and geometry. Long channels, up to 30 mm, and small dimensions, such as 200 μm or less, are needed. Furthermore, steep track with high aspect ratio should be done. Finally, in order to produce multifunctional devices, such as reactors and mixers, it is required the possibility of vorticity quick variations on the fluid but without meaningful changes on channels designs.

Simulation: this stage does not pose limiting step; nonetheless, it is quite important to assure a correct roadmap since simulations results will provide CAD information for artwork production.

PCB: Usually the masks and the microstructures are defined by conventional microelectronics processes which involve several costly and time-consuming steps that also require facilities such as cleanrooms. Thus, in this work is proposed that the masks and the microstructures are produced using materials, techniques and equipment normally applied for produce printed circuit board (PCB).

Fiber production: First paramount decision is the best way of fiber deposition on these channels. A simple way to produce such micro and nanofibers is the electrospinning process (Figure 3a). This process occurs when the electrical forces at the surface of the polymeric solution overcome the surface tension and cause an electrically charged jet to be ejected. The solvent evaporates as the jet travels in air, leaving behind charged polymer fibers which lay themselves randomly on a collecting metallic electrode. Whether required collecting the nanofibers in specific areas it is necessary to modify the experimental setup

in order to focus the jet to the desired region. (Figure 3b).

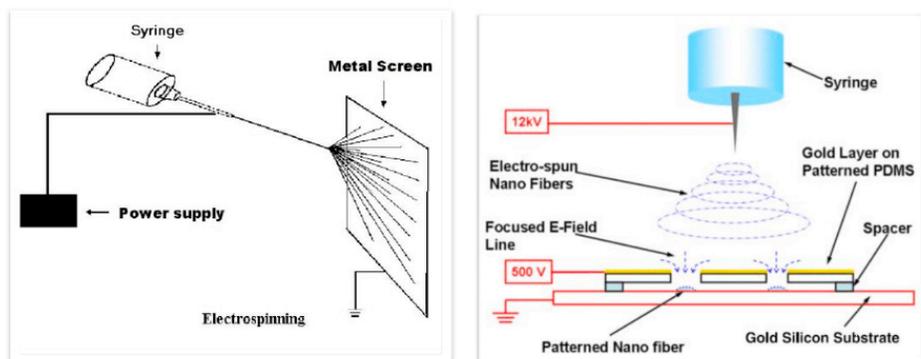



Figure 3 – Electrospinning process: (a) conventional and (b) electrodynamic focusing, adapted from Salim et al (2008).

3.2 Proofs of concept

Design and simulation: the boundary conditions considered on simulation are:

- Electrical characteristics – due to setup and electrospinning, electrical field streamlines and intensity were simulated. It is worthy note that fiber formation is guided by electrical field lines.
- Fluid aspects – since it was simulated long channels that could be used as microreactor and mixers, and considering that variations in its dimensions can lead to unexpected behavior, the boundary conditions were set in order to evaluate packing. Therefore, Reynolds number, velocity and vorticity profiles were determined in each simulation.

The simulated parameters and preliminary results are shown in Table 2.

Channels Properties	Vorticity	Velocity
Lenght (**L**): 10, 20, 30 mm	High on 10 mm	Variation
Width (**W**): 0.2, 0.5, 1.0 mm	High on 0.2 mm Low on 30 mm	Variation Regular
Height (**H**): 0.035, 0.1 mm	No important	No important
Distance among channels: 0.2, 0,5 mm		
Fluid velocity: 5 sccm	Fixed – consider common devices flow	

Table 2: Simulated parameters and preliminary results

Figure 4 shows typical CAD design and respective simulated fluid behavior. For

small devices (Figure 4a), although the Reynolds number is low (Figure 4b), vorticity is high on the curved parts, but not in the inlet and outlet (Figure 4c). For 20 mm microchannels, Reynolds number is still low but more uniform, the same occurring with velocity (Figure 4d) and vorticity (Figure 4e) profiles. These fluid conditions indicate that longer channels are useful for reaction and shorter ones as mixers, i.e., PI is possible.

Figure 4: a) CAD design, b), c), d) e) typical simulated fluid behavior

PCB Manufacturing: Manufacturing considered simulations results and used processes that are regularly used in the PCB industry. Usually, the masks and the microstructures are defined by conventional microelectronics processes which involve several costly and time-consuming steps that also require facilities such as cleanrooms. Thus, in this research the masks and the microstructures were produced using materials, techniques and equipment normally applied for produce printed circuit board (PCB). The

masks and the microstructures have been fabricated on FR-4 type copper clad PCB laminates. The channels were defined applying dry film photoresist over the base laminate. The image of the designed microreactor was transferred by photolithography with the aid of an artwork. In order to make all the structure conductive a thin copper layer was deposited by electroless process. Figure 5 shows details of the microstructure defined on PCB laminate.

Setup for fiber deposition on single step: Deposition of fibers in small dimension was firstly done by Salim et al (2008), but as usual the masks and the microstructures are defined by conventional microelectronics processes leading to several costly and time-consuming steps and also require facilities such as cleanrooms. Furthermore, it used expensive material and process that was not compatible with PCB technology. Therefore, in a previous work was developed a low cost setup (SILVA et al, 2017) but the substrate used on that proof of concept was silicon not PCB as proposed in this work.

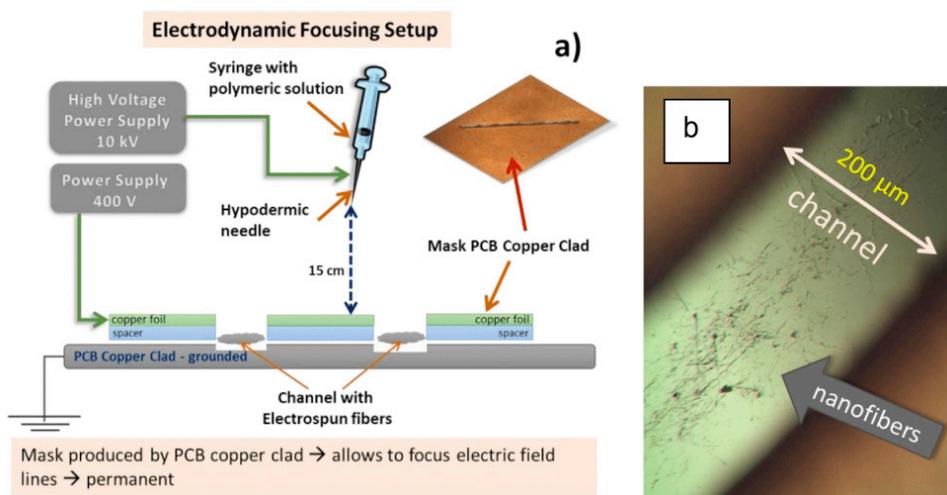



Figure 5 - Images with the details of the a) Electrodynamic focusing and the mask, b) microstructure defined in copper clad laminate.

Thus, the deposition of micro and nanofibers inside the channels was carried out on a homemade electrodynamic focusing setup and using electrospinning of polymeric solutions (SILVA et al, 2017). The setup consists of two high voltage power supply, one with 0-30kV and the other with 0-1.4 kV that is used to focus the electric field through the apertures of the metallic mask. This mask has the same shape and dimension of the microreactor channels.

To deposit the fibers the positive electrode of the 0-30kV high voltage power supply is connected to the hypodermic needle of one syringe that contains the polymeric solution and the ground is connected to a metallic collector. The 0-1.4 kV high voltage power supply has its positive electrode connected to the metallic mask and the ground connected to

the metallic connector. The interaction between the electric field produced by each power supply results in the focusing the polymeric jet through the mask aperture as depicted in Figure 5a). The nanofibers inside the channel is show in Figure 5b).

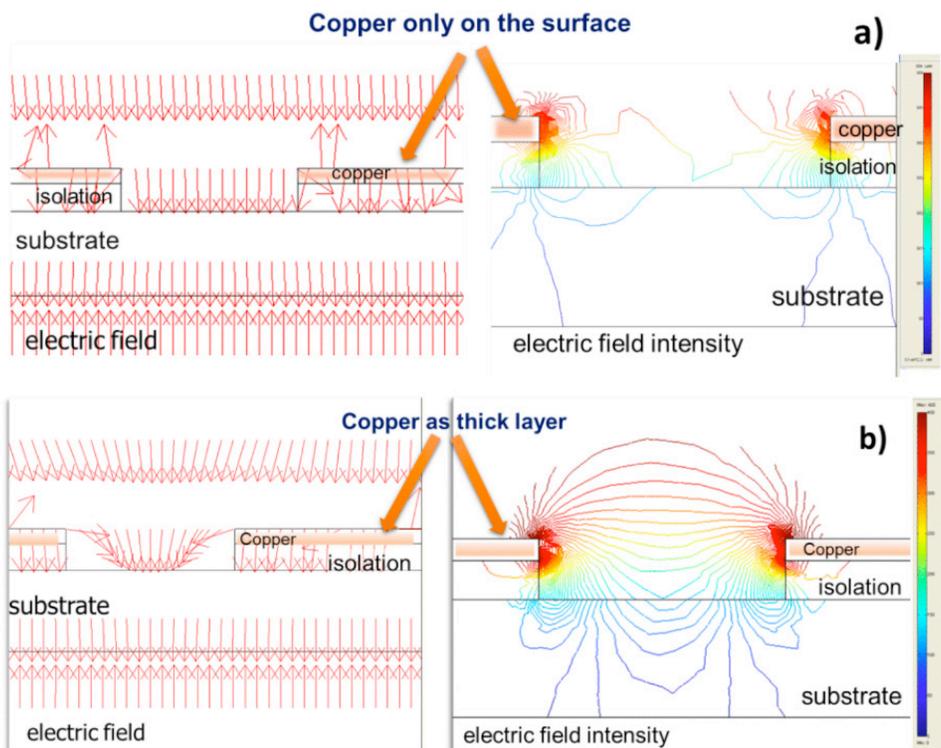



Figure 6: Simulations: electrical fields and intensities using (a) PCB (b) copper mask

The choice of a copper mask was supported by simulation. The use copper channels favor deposition inside the channels because the density of the electric field on the bottom is increased (Figure 6a) since the metal walls act as focus lens of the electric field lines and the fibers are collected in the center of the channel, as show in Figure 6b. Therefore, this setup avoids that mats of nanofibers deposit as a net on the surface of the both sides of the channel. A schematic of a possible device with the details of the microreactors channels can be seen in Figure 7a and 7b, respectivelly.

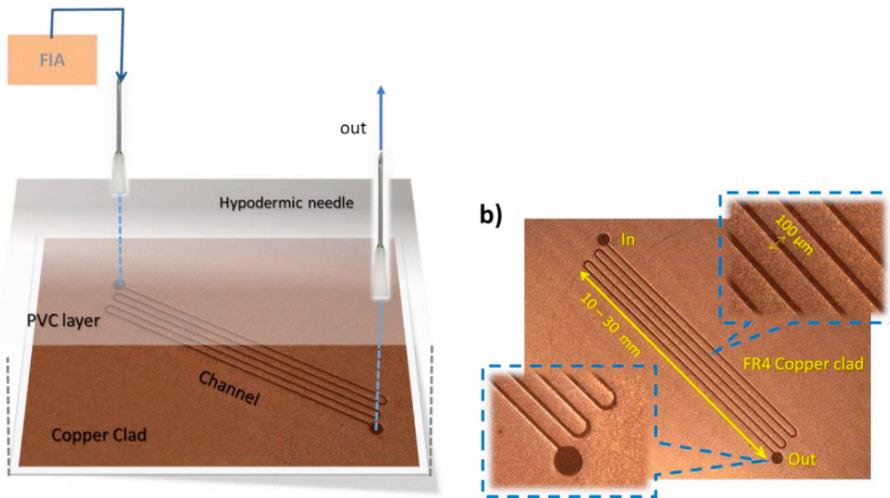



Figure 7 – A possible device, b) details of the microreactor channel

In conclusion this work shows: A roadmap for PI, using PCB and Nanofibers that can be seen in Figure 8, where adhesion is the limiting step in need of being developed.

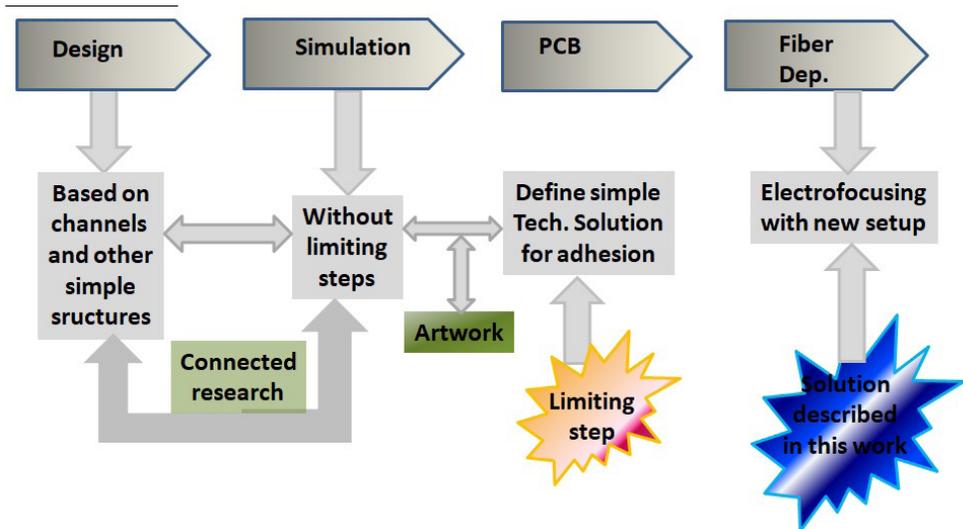



Figure 8 -Proposed roadmap

4 I CONCLUSION

This work shows a whole production (from setup to microchannel) based on PCB

processes that can be relevant for PI. PCB technology is economical feasible and also mass production, from Prototyping to final Product, with the exception of fiber deposition. Along with the minimum number of steps, the production was at room temperature. Therefore, a roadmap was proposed, which allows obtaining new devices, due to:

- Nano and microfibers deposited inside the microchannels, which means high capacity microreactors;
- New approach for microreactors, with structures and masks developed using CAD software, which decreases developing time and use of materials and resources;
- New setup for electrodynamic focusing, low cost and easy to reproduce.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Micropress S/A for PCB manufacturing, LSI – EPUSP and DSE Fatec-SP for the use of infrastructure.

REFERENCES

AGAR, D. W. **Multifunctional reactors: Old preconceptions and new dimensions**, Chemical Engineering Science, v. 54, n. 10, p.1299-1305, 1999. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00040-8

BHANDARE, R. B. **Reactive Chromatography: A Review of Process Technology**. American Journal of Chemical Engineering. v. 7, n. 1, pp. 1-6, 2019. doi: 10.11648/j.ajche.20190701.11

CHEN, S.; LI, R.; LI, X.; XIE, J.; **Electrospinning: An enabling nanotechnology platform for drug delivery and regenerative medicine**. Advanced Drug Delivery Reviews, v. 132, p. 188-213, 2018. https://doi.org/10.1016/j.addr.2018.05.001.

EHRFELD W.; HARTMANN HJ.; HESSEL V.; KIESEWALTER S.; LÖWE H. **Microreaction Technology for Process Intensification and High Throughput Screening**. In: van den Berg, A.; Olthuis W.; Bergveld P. (eds) Micro Total Analysis Systems, 2000. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-017-2264-3_7

FANG, J.; LIN, T. **Energy Harvesting Properties of Electrospun Nanofibers**. In: Niu, H.; Zhou, H.; Wang, H. (eds). Electrospinning: an advanced nanofiber production technology, e-book, 2019. doi:10.1088/978-0-7503-2005-4ch1

GIANNITELLI, S. M. et al. 8.1 **Electrospinning: an overview**. In Electrofluidodynamic Technologies (EFDTs) for Biomaterials and Medical Devices: Principles and Advances, p. 139-154, 2018.

JO, E. et al. **Microfluidic channels fabricated on mesoporous electrospun fiber mats: A facile route to microfluidic chips**. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, v. 49, n. 2, p. 89-95, 2011. https://doi.org/10.1002/polb.22147

LIU, Y.; YANG, D.; YU, T.; JIANG, X.; **Incorporation of electrospun nanofibrous PVDF membranes into a microfluidic chip assembled by PDMS and scotch tape for immunoassays**. Electrophoresis, v. 30, n. 18, p. 3269-3275, 2009. https://doi.org/10.1002/elps.200900128

MATLOSZ M.; RODE S.; COMMENGE, J. M. **Microstructures for SMART reactors : Precision performance in industrial production**. In: Matlosz M., Ehrfeld W., Baselt J.P. (eds) Microreaction Technology, 2001. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-56763-6_2

MERKEL, T.; GRAEBER, M.; PAGEL, L. **A new technology for fluidic microsystems based on PCB technology**. Sensors and Actuators A, v.77, p. 98–10, 1999.

MÜNCH, J.; TRIEFLINGER, S.; LANG, D. **Product Roadmap – From Vision to Reality: A Systematic Literature Review**, IEEE International Conference on Engineering, Technology and Innovation (ICE/ITMC), Valbonne Sophia-Antipolis, France, pp. 1-8, 2019. doi: 10.1109/ICE.2019.8792654.

PAPADOPOULOS, V. E. et al. **A passive micromixer for enzymatic digestion of DNA.** Microelectronic Engineering, v. 124, p. 42-46, 2014. https://doi.org/10.1016/j.mee.2014.04.011

PAUL, B.K.; SHARMA, N.; DOOLEN, T. **Application of Surface Mount Processes for Economical Production of High-Aspect-Ratio Microchannel Arrays**, Journal of Manufacturing Processes, v. 7, n. 2, p. 174-181, 2005.

SALIM, W. W. A. W.; SON, C.; ZIAIE, B. Selective nanofiber deposition via electrodynamic focusing, Nanotechnology, v.19 n. 37, p. 3753032008 (8 p.), 2008. DOI: 10.1088/0957-4484/19/37/375303

SHARMA, N. **Microlamination based on surface mount technology for the economical production of microchannel arrays**, thesis, 2005, https://ir.library.oregonstate.edu/concern/graduate_thesis_or_dissertations/hx11xh62c

SILVA, A. N. R.; GOMES, D. S.; FURLAN, R.; SILVA, M. L. P. **Microreactors with embedded nanofibres manufactured by electrodynamic focusing**. Ciência & Tecnologia dos Materiais, v. 29, n. 1, p. e140-e145, 2017, https://doi.org/10.1016/j.ctmat.2016.06.010

SOLTANI, S.; KHANIAN, N.; SHEAN, T.; CHOONGA, Y.; RASHID, U. **Recent progress in the design and synthesis of nanofibers with diverse synthetic methodologies: characterization and potential applications**. New Journal of Chemistry, v. 44, n. 23, p. 9581-9606, 2020.

STANKIEWICZ, A. I.; MOULIJN, J. A. **Process Intensification: Transforming Chemical Engineering.** Chemical Engineering Progress, v. 96, n.1, p. 22-34, 2000

TEMIZ, Y.; LOVCHIK, R. D.; KAIGALA, G; DELAMARCHE, E. **Lab-on-a-chip devices: How to close and plug the lab?** Microelectronic Engineering, v. 132, p. 156-175, 2015. http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2014.10.013

TSAI, Y. C.; YANG, S-J; LEE , H-T; JEN, H-P; HSIEH, Y-Z. **Fabrication of a flexible and disposable microreactor using a dry film photoresist**. Journal of the Chinese Chemical Society, v. 53, n. 3, p. 683-688, 2006. https://doi.org/10.1002/jccs.200600090

CAPÍTULO 7

CERÂMICA COM ADIÇÃO DE RESÍDUO SÓLIDO: AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO APÓS FORMAÇÃO DE EFLORESCÊNCIA

Data de aceite: 04/01/2021

Thayane Pereira da Silva
Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Faculdade de Engenharia de Materiais
Marabá - Pará
http://lattes.cnpq.br/1034026842508874

Elias Fagury Neto
Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Faculdade de Engenharia de Materiais
Marabá - Pará
http://lattes.cnpq.br/3004502388905443

Adriano Alves Rabelo
Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Faculdade de Engenharia de Materiais
Marabá - Pará
http://lattes.cnpq.br/6564133385744551

RESUMO: O setor siderúrgico gera e acumula uma diversidade de resíduos sólidos não reaproveitáveis, entre eles o pó de despoeiramento da aciaria, proveniente de fornos elétricos a arco. Esse resíduo é avaliado por norma técnica da ABNT como resíduo perigoso, exigindo cuidados elementares na sua estocagem. Neste trabalho, avaliou-se a viabilidade do reaproveitamento do resíduo pó de despoeiramento em misturas de argila para alvenaria cerâmica de vedação com adições de 5, 15 e 25 % em massa, submetendo corpos de prova prismáticos aos seguintes patamares de queima: 800, 850 e 900 °C, durante 2 horas. As propriedades tecnológicas, como absorção de água e porosidade aparente foram verificadas através do método de Arquimedes e os corpos de prova foram submetidos a um processo de aceleração da formação de eflorescência, utilizando lixívia em água seguida de secagem após sete e quatorze dias, a qual foi quantificada através do software livre ImageJ. Para estes dois períodos de tempo foram caracterizados o módulo de elasticidade estática através da técnica de excitação por impulso, e em seguida determinando o módulo de ruptura à flexão em três pontos, correlacionando o teor do resíduo adicionado e temperaturas de sinterização. Pode-se concluir que a formação de eflorescências não afetou de forma significativa as propriedades mecânicas.
PALAVRAS-CHAVE: Pó de despoeiramento, eflorescências, porosidade, alvenaria.

CERAMICS WITH ADDITION OF SOLID RESIDUE: EVALUATION OF MECHANICAL BEHAVIOR AFTER EFFLORESCENCE FORMATION

ABSTRACT: The steelworks sector generates and accumulates a diversity of non-reusable solid residues, among them the steelmaking dedusting powder, which comes from electric arc furnaces. This waste is assessed by ABNT's Brazilian technical standard as hazardous waste, requiring elementary care in its storage. In this work, the feasibility of reusing the dedusting powder residue in clay mixtures for sealing masonry with additions of 5, 15 and 25 wt% was evaluated, submitting prismatic specimens to the following burning levels: 800, 850 and 900 °C for 2 hours. Technological properties, such as

water absorption and apparent porosity, were verified using the Archimedes method and the specimens were subjected to an acceleration process of efflorescence formation, using a bleach method in water followed by drying after seven and fourteen days, which was quantified using the ImageJ free software. For these two periods of time, the static elastic modulus was characterized using the impulse excitation technique, and then determining the flexural rupture modulus at three points, correlating the content of the added residue and sintering temperatures. It can be concluded that the formation of efflorescences did not significantly affect the mechanical properties.
KEYWORDS: Dedusting powder, efflorescence, porosity, masonry.

1 I INTRODUÇÃO

Na preparação da matéria-prima para as indústrias de cerâmica vermelha são fundamentais a observação das características das argilas e o processamento adequado, controlando variáveis na conformação e manuseio a verde e os parâmetros de queima, para viabilizar produtos de qualidade, principalmente a etapa de secagem e uniformidade na queima, onde desenvolvem propriedades fundamentais para sua aplicação na construção civil.

A eflorescência constitui uma patologia frequente nos produtos cerâmicos tradicionais, causando normalmente manchas esbranquiçadas, cuja solução é particularmente difícil. Sua origem está associada a porosidade intrínseca e a natureza e distribuição de sais solúveis existentes no corpo cerâmico, tornando-os aptos a migrarem à superfície, resultando na forma de eflorescência mais clássica (FERREIRA e BERGMANN, 2007; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2009). As eflorescências afetam diretamente a estética do material, favorecendo os problemas de insalubridade, além de acelerar de forma significativa a deterioração dos materiais de construção. De forma geral, materiais cerâmicos apresentam a tendência de formar, ao longo do tempo de uso, eflorescências que são depósitos salinos que se formam na superfície de materiais cerâmicos, resultantes da migração e posterior evaporação de soluções aquosas salinizadas.

O setor siderúrgico gera uma diversidade de resíduos sólidos e a produção de aço está obrigatoriamente vinculada à acumulação de uma grande quantidade de rejeitos. Dentre estes, o pó de despoeiramento, gerado em forno elétrico a arco, que pela ABNT NBR 10.004 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004) é classificado como resíduo perigoso, assim, não pode ser depositado em aterros comuns. No processo de produção de aço em aciaria elétrica, os pós podem ser classificados de duas formas, para fins de estratégias de reciclagem, de acordo com a quantidade de zinco: pós com altos teores de zinco quando acima de 15% de Zn e pós com baixos teores, quando o teor é na faixa inferior desta porcentagem. A disposição de resíduos em aterros, além de trazer ambientais, aumenta os custos do processo, devido ao transporte deste material

para locais cada vez mais distantes do ponto de geração e uma solução bastante utilizada é sua adição em massas cerâmicas (FERREIRA e BERGMANN, 2011). A inserção do pó de aciaria em cerâmicas pode favorecer a formação de eflorescências se houver sais solúveis em presença de umidade, que migram para a superfície por fenômeno de capilaridade, entretanto, o efeito pode ser minimizado utilizando-se a lavagem preliminar desse rejeito (COSTA, 2017). Neste trabalho, avaliou-se as propriedades mecânicas de cerâmicas com inserções do resíduo pó de despoeiramento de aciaria em diferentes teores após a degradação devido a formação da eflorescência.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Os teores dos elementos químicos presentes do resíduo siderúrgico pó de aciaria foram determinados por análise sem padrões (standardless) de elementos químicos de sódio a urânio, em espectrômetro por fluorescência de raios X, marca Panalytical, modelo Epsilon 3.

Utilizou-se argila plástica e o rejeito pó de despoeiramento, oriundo da uma siderúrgica situada em Marabá/PA. As matérias-primas foram destorroadas e peneirados em malha de 100 *mesh*, homogeneizadas com adições 5, 15 e 25%m.do resíduo. Ajustou-se o teor de umidade para aproximadamente 10% e foram conformadas por prensagem uniaxial a 55 MPa, obtendo-se corpos de prova prismáticos de seção quadrada de aproximadamente 60 x 20 x 20 mm^3, tendendo a cor acinzentada conforme o teor de resíduo adicionado, como ilustra a Figura 1.

Figura 1 – Coloração dos corpos de prova com diferentes teores de resíduo (%m.).

Para calcinação e sinterização foi utilizado um forno mufla Marconi, modelo MA 385/2. Na calcinação utilizou-se patamares intermediários de 150, 350 e 550 °C por 30 min, seguido da sinterização a 800, 850 e 900 °C por 2 h com taxa de aquecimento de 2 °C/min e resfriamento à taxa do forno.

Caracterizou-se retração linear de queima e, após saturação dos poros abertos dos corpos de prova submersos por 24 h em água destilada, a densidade aparente, porosidade aparente e absorção de água utilizando-se o método de Arquimedes. Em seguida foram imersos verticalmente em recipientes com água destilada até aproximadamente 80% da altura, mantendo-se o nível de água ao longo do tempo, para provocar a formação de eflorescência, que foi acelerada com secagem em estufa a 110 °C por 24 h após dois ciclos de 7 dias, como apresentado na Figura 2. O ensaio de quantificação da área relativa de eflorescência formada foi realizado em duas etapas após a secagem final, trabalhando-se as imagens capturadas a uma distância padronizada, conforme metodologia proposta por Ferreira e Bergmann (2011), utilizando o software livre *ImageJ*.

Figura 2 – Visão superior das mostras imersas *0% em água destilada (esquerda) para a formação de eflorescência (direita).

A caracterização precisa dos módulos de elasticidade dinâmico, não destrutivo, foi realizada através da técnica de excitação por impulso mecânico, que permite determinar o valor do módulo de elasticidade quase-estático, utilizando-se os blocos prismáticos de seção aproximadamente quadrada, com o sistema Sonelastic®, após dois ciclos de 7 dias de lixívia em água para formação de eflorescências e secagem a 110 °C/24 h. O ensaio de ruptura à flexão em três pontos foi realizado em uma máquina universal de ensaios mecânicos, marca Emic, modelo DL-10.000 com velocidade de deslocamento do travessão de 5 mm/min após o período final de 14 dias.

3 I RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resíduo de despoeiramento da aciaria elétrica possui alto teor de ferro na forma de Fe_2O_3 (hematita) que é majoritário, em torno de 44%, seguido de aproximadamente 23% de ZnO para a amostra analisada, conforme resultado da análise química apresentado na Tabela 1, dos elementos na forma de óxidos. A hematita resultaria em coloração avermelhada da cerâmica ou creme clara, cores essas que costumam apresentar maior aceitação em uma inspeção visual.

Elemento	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_3	K_2O	CaO	TiO_2	V_2O_5
Pó de aciaria	2,17	0,09	3,46	0,15	1,64	3,62	1,67	4,29	0,14	nd
Elemento	Cr_2O_3	MnO	Fe_2O_3	NiO	CuO	ZnO	Br_2O	ZrO_2	BaO	PbO
Pó de aciaria	0,2	1,53	42,22	0,02	0,27	23,91	0,29	0,01	0,06	1,73

nd = elemento não detectado, traços (menor que 0,01%).

Tabela 1 – Análise química do resíduo de despoeiramento da aciaria elétrica.

Após a etapa de queima a cor cinza a marrom opaco permaneceu, semelhante a coloração anterior a queima, independentemente de suas propriedades físicas ou mecânicas. A presença do elemento chumbo e cromo confirma a periculosidade do resíduo, ainda que no processo de queima ele atue como um fundente, é necessário evitar a contaminação de lençóis freáticos e não inalar vapores provenientes da queima.

Os resultados de propriedades tecnológicas são importantes para avaliar a qualidade física do produto. A retração linear de queima diz respeito à mudança dimensional do material durante a sinterização com eliminação de poros, considerando o comportamento isotrópico. Geralmente, menores valores de absorção de água correspondem ao melhor desempenho da cerâmica no que diz respeito à resistência mecânica, dureza, resistência a ácidos e ao frio. Os resultados para valores médios de absorção de água (AA), porosidade aparente (PA), densidade aparente (DA), retração linear de queima (RLq) e módulo de ruptura à flexão em três pontos (MoR), após o segundo ciclo de sete dias sob imersão parcial seguido de secagem, com as respectivas adições do resíduo siderúrgico, estão apresentados na Tabela 2.

Observa-se que os resultados de absorção de água e porosidade aparente foram maiores para a temperatura de 850 °C e, consequentemente, os valores de densidade aparente tendem a serem menores para esta temperatura. Pode-se inferir que maior grau de eliminação de componentes voláteis a 850 °C resulta em maior porosidade aberta, enquanto para a temperaturas de sinterização a 950°C ocorre a retomada do processo de eliminação de poros, como na sinterização a 800 °C.

T (°C)	Rejeito (%)	AA (%)	PA (%)	DA (%)	RLq (%)	MoR (MPa)
800	0	3,62 ± 0,44	7,49 ± 0,85	2,01 ± 0,02	1,39 ± 0,28	86,6 ± 11,4
800	5	4,06 ± 1,31	8,26 ± 2,43	1,99 ± 0,04	0,92 ± 0,33	60,7 ± 4,4
800	15	3,17 ± 0,27	6,73 ± 0,77	2,00 ± 0,01	0,78 ± 0,02	88,3 ± 4,9
800	25	2,86 ± 1,05	6,25 ± 2,10	2,13 ± 0,05	1,13 ± 0,18	90,7 ± 6,4
850	0	7,05 ± 1,27	13,26 ± 1,68	1,77 ± 0,04	1,79 ± 0,94	59,9 ± 16,4
850	5	7,12 ± 0,58	14,52 ± 0,79	1,86 ± 0,02	1,98 ± 0,44	52,7 ± 11,3
850	15	6,36 ± 1,11	12,93 ± 2,12	1,91 ± 0,02	1,95 ± 0,23	69,8 ± 12,1
850	25	6,28 ± 0,63	12,53 ± 0,88	1,91 ± 0,02	1,51 ± 0,33	69,8 ± 26,1
900	0	3,97 ± 0,70	8,15 ± 1,31	1,99 ± 0,03	1,21 ± 0,46	71,9 ± 8,0
900	5	4,10 ± 0,66	8,38 ± 1,26	1,98 ± 0,02	0,80 ± 0,30	61,1 ± 5,8
900	15	3,72 ± 0,58	7,81 ± 1,14	2,03 ± 0,02	0,65 ± 0,20	73,9 ± 27,8
900	25	3,10 ± 1,00	6,72 ± 2,00	2,12 ± 0,04	0,79 ± 0,18	89,5 ± 11,0

Tabela 2 – Resultados de absorção de água, porosidade aparente, densidade aparente, retração linear de queima e módulo de ruptura à flexão em três pontos em função da temperatura de queima e teor de rejeito na massa cerâmica.

Observa-se que a composição de 5 %m. para as três temperaturas de sinterização apresenta sempre a maior absorção de água e porosidade aparente, consequentemente, menor densidade e apresentarão menor módulo de ruptura à flexão, uma vez que a resistência mecânica é inversamente proporcional a porosidade. Da forma similar, verifica-se um ganho de densificação gradual quando o teor do resíduo adicionado aumenta para 15 e 20%, resultado em um melhor empacotamento das partículas na microestrutura. A retração linear de queima nas três temperaturas permite indicar que houve uma sinterização eficaz, entretanto, se não houver retração isto não significa necessariamente que o material não densificou. O aumento de porosidade causa diminuição na densidade aparente, na retração linear de queima e, deverá afetar a rigidez do material.

O módulo de ruptura à flexão determinado após o segundo ciclo de sete dias em imersão seguido de secagem, indicam que a resistência dos corpos de prova apresentara de fato comportamento inversamente proporcional a sua porosidade. O valor de módulo de ruptura à flexão para o teor de 5 %m. de resíduo nas diferentes temperaturas sempre é menor em relação os corpos de prova de referência, não apresentando correlação com a quantidade de eflorescência, que nesse caso é baixa, conforme apresentado na Figura 3.

Verifica-se que a quantidade de eflorescência formada é proporcional ao aumento dos teores do resíduo e tempo de imersão em água destilada após secagem. A temperatura não teve o efeito linear esperado de inibir a formação de eflorescência com a redução de porosidade, uma vez que os menores valores de porosidade aparente foram para 800 °C, como discutido. A patologia em cerâmicas tradicionais conhecida como eflorescência ocorre devido presença de sais, principalmente o sulfato de cálcio, que solubilizados pela presença

de água afloram às superfícies por fenômeno de capilaridade (COSTA, e colaboradores, 2019). Entretanto, a altura de ascensão em um capilar é inversamente proporcional ao seu raio. A ascensão capilar é também inversamente proporcional a densidade do líquido, afetada pela temperatura de secagem ou taxa de retirada do líquido da superfície. Por outro lado, é diretamente proporcional à tensão superficial do líquido.

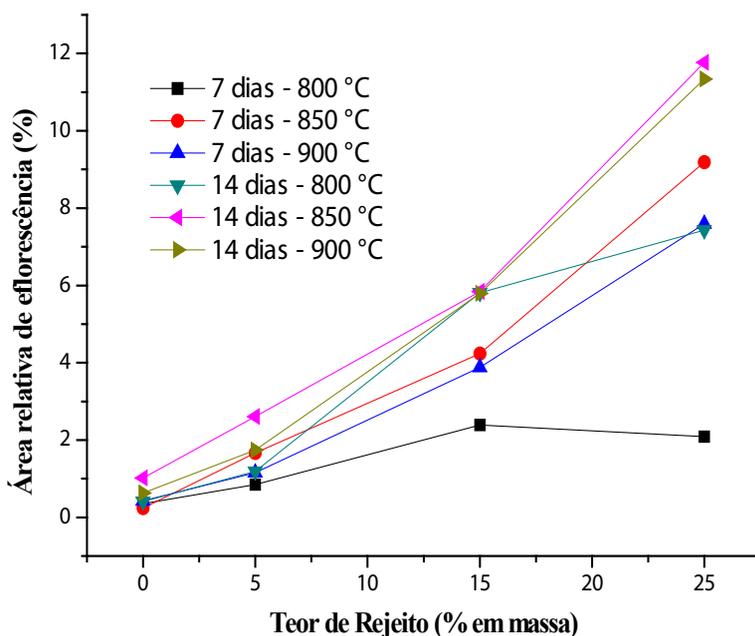



Figura 3 – Área relativa média de eflorescência formada observada para as três temperaturas, após 7 e 14 dias.

O módulo de elasticidade traduz a rigidez do material, ou seja, a tensão máxima que o material deve suportar no regime elástico e que depende da sua composição química, mas em tese são pouco influenciados pela microestrutura e presença de microdefeitos, entretanto, existe uma relação entre porosidade ou densidade e rigidez do material, com vários modelos que descrevem esta relação (RODRIGUES e colaboradores, 2004). É um parâmetro importante para engenharia e aplicação de materiais, visto que estão ligados à descrição de várias outras propriedades mecânicas como: tensão de escoamento; tensão de ruptura; variação da temperatura crítica para propagação de trincas sob ação de choque térmico. A Figura 4 apresenta os resultados de módulo de elasticidade dinâmico obtidos para cada formulação e temperatura de sinterização.

Observa-se que o módulo de elasticidade calculado a partir da média de seis corpos de prova tende a aumentar com o aumento do teor do resíduo adicionado à massa

cerâmica nas três temperaturas, mostrando que a formação de eflorescências para as condições analisadas não resultou em alterações deletérias para o módulo de elasticidade da cerâmica.

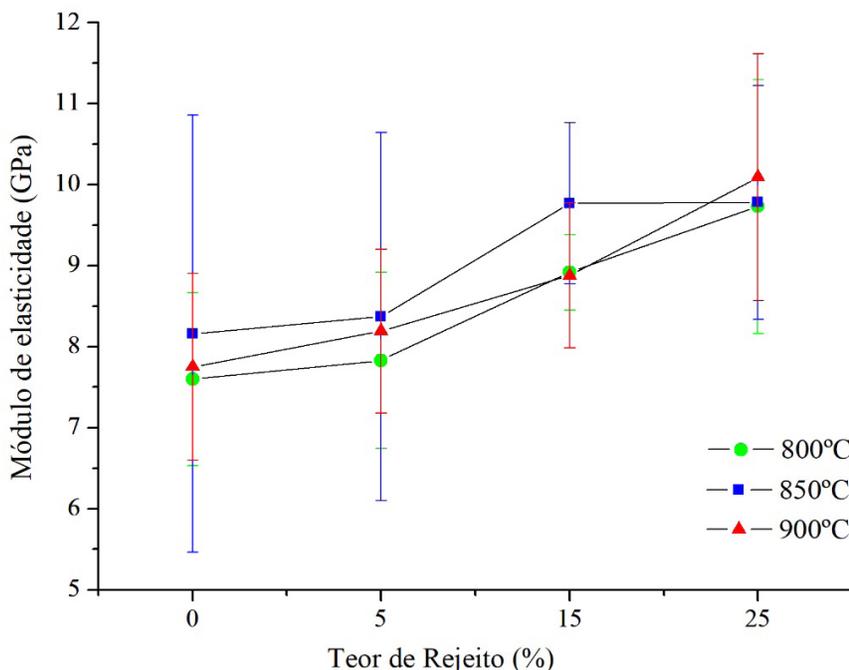



Figura 4 – Módulo de elasticidade para as diferentes adições do pó de despoeiramento e temperaturas após processo de formação de eflorescência.

4 I CONCLUSÕES

A formação de eflorescências não afetou as propriedades mecânicas avaliadas. A incorporação do resíduo de aciaria elétrica pó de despoeiramento na composição de massas cerâmicas, elevou o módulo de elasticidade após a etapa de queima e metodologia proposta para a formação acelerada de eflorescência, proporcionalmente à quantidade de resíduo adicionado. Houve formação de eflorescência devido à coexistência de umidade, sais solúveis, porosidade dos materiais e possibilidade de evaporação, principalmente nas formulações de 15% e 25% nas três temperaturas de queima final, mas que por outro lado apresentaram resultados de módulo de ruptura à flexão mais elevados.

AGRADECIMENTOS

Os autores A. A. Rabelo e E. Fagury Neto agradecem ao CNPq (Processo: 432962/2016-6) e T. P. da Silva agradece ao PIBIC/PNAES/UNIFESSPA.

REFERÊNCIAS

Associação Brasileira de Normas Técnicas: **NBR 10.004, Resíduos Sólidos - Classificação**. 2004.

Associação Brasileira de Normas Técnicas: **NBR 9917, Agregados para concreto - Determinação de sais, cloretos e sulfatos solúveis**. 2009.

COSTA, F. G., CASTRO, M. A. M., LUZ, D. S., FAGURY NETO, E. RABELO, A. A. Avaliação de sais solúveis da eflorescência em cerâmica vermelha com inserção do pó de despoeiramento. In: ANDRADE, D. F, Ed., **Engenharia no Século XXI** – Vol. 6, Belo Horizonte, MG, Editora Poisson, 2019, p. 41-47.

COSTA, F.G. **Avaliação de eflorescência em cerâmica vermelha com adições do resíduo siderúrgico pó de despoeiramento antes e após processo de lavagem**. 73 f. Trabalho de conclusão de curso. Faculdade de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá-PA, 2017.

FERREIRA, C.C.; BERGMANN, C.P. **Formação da eflorescência em cerâmica vermelha: fatores de influência no transporte dos íons SO_4^{-2} e Ca^{2+}**. Cerâmica 57, p. 356-363, 2007.

RODRIGUES, J. A., Ortega, F. S., PAIVA, A. E. M., VILLABOIM, E.L.G., PONDOLFELLI, V. C., **Relação entre porosidade e os módulos elásticos de esponjas cerâmicas produzidas vias gelcasting**. Cerâmica, 50, 2004, 209-216.

CAPÍTULO 8

SÍNTESE DE CERÂMICAS BIFÁSICAS DE FOSFATOS DE CÁLCIO PELO MÉTODO PECHINI

Data de aceite: 04/01/2021
Data de submissão: 29/09/2020

Geysivana Késsya Garcia Carvalho
Universidade Federal do Piauí, Departamento de Engenharia de Materiais
Teresina - Piauí
http://lattes.cnpq.br/0242153749540840

José Rosa de Souza Farias
Universidade Federal do Piauí, Departamento de Engenharia de Materiais
Teresina - Piauí
http://lattes.cnpq.br/9404467330103347

Veruska do Nascimento Simões
Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Departamento de Engenharia Química
Natal - Rio Grande do Norte
http://lattes.cnpq.br/1149592827133122

Aluska do Nascimento Simões Braga
Universidade Federal do Piauí, Departamento de Engenharia de Materiais
Teresina - Piauí
http://lattes.cnpq.br/2429557575387821

RESUMO: A busca por materiais que satisfaçam as exigências necessárias para utilização em enxertos ósseos ou na substituição/recuperação de defeitos ósseos, exige uma maior demanda de pesquisas, uma vez que esses materiais devem ser biocompatíveis, biodegradáveis e osteocondutivos. Entre os atuais biomateriais utilizados para essa finalidade, tem-se as biocerâmicas, em especial as de fosfato de cálcio, como a hidroxiapatita (HAp) e o beta fosfato tricálcico (β -TCP). Atualmente, as pesquisas revelam que esses biomateriais podem ter suas propriedades melhoradas quando são utilizados de forma associada, originando um material denominado de fosfato de cálcio bifásico (BCP). Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi sintetizar cerâmicas bifásicas compostas por HAp e β -TCP pelo método Pechini, analisando a influência do uso de três solventes distintos. Foram sintetizadas três amostras usando álcool etílico, álcool isopropílico e água destilada como solventes, preparadas variando a relação entre o ácido cítrico e os cátions em 1:1, 3:1 e 5:1, e calcinadas na temperatura de 1000°C durante 1 hora, com taxa de aquecimento de 10°C/min. As amostras obtidas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) para identificação das fases, percentagem de fases, cálculo de cristalinidade e tamanho de cristalito e por análise termogravimétrica (TG/DTG) para avaliar as perdas de massa ocorridas durante o aquecimento do material. Os resultados de DRX mostraram que todas as amostras foram formadas pelas duas fases desejadas, apresentaram elevados valores de cristalinidade e tamanhos nanométricos de cristalitos, e as análises termogravimétricas mostraram curvas semelhantes para ambas as amostras, onde as perdas de massa ocorreram em três etapas e em faixas de temperaturas semelhantes, relacionados à perda de água, decomposição da matéria orgânica e a descarbonização.

PALAVRAS-CHAVE: Biocerâmicas, Síntese, método Pechini.

SYNTHESIS OF CALCIUM PHOSPHATES BIPHASIC CERAMICS USING THE PECHINI METHOD

ABSTRACT: The search for materials that satisfy the necessary requirements for use in bone grafts or in the replacement / recovery of bone defects, demands a greater demand for research, since these materials must be biocompatible, biodegradable and osteoconductive. Among the current biomaterials used for this purpose, there are bioceramics, especially those of calcium phosphate, such as hydroxyapatite (HAp) and beta tricalcium phosphate (β -TCP). Currently, research reveals that these biomaterials can have their properties improved when used in combination, originating a material called biphasic calcium phosphate (BCP). In this context, the objective of this work was to synthesize biphasic ceramics composed of HAp and β -TCP by the Pechini method, analyzing the influence of the use of three different solvents. Three samples were synthesized using ethyl alcohol, isopropyl alcohol and distilled water as solvents, prepared by varying the ratio between citric acid and cations in 1: 1, 3: 1 and 5: 1, and calcined at 1000 ° C for 1 hour, with heating rate of 10 ° C / min. The samples obtained were characterized by X-ray diffraction (XRD) for phase identification, percentage of phases, calculation of crystallinity and crystallite size and by thermogravimetric analysis (TG / DTG) to assess the mass losses occurred during the heating of the material . The XRD results showed that all samples were formed by the two desired phases, had high crystallinity values and nanometric sizes of crystallites, and thermogravimetric analyzes showed similar curves for both samples, where the mass losses occurred in three stages and in similar temperature ranges, related to water loss, decomposition of organic matter and decarbonization.
KEYWORDS: Bioceramics, Synthesis, Pechini method

1 I INTRODUÇÃO

A busca para a substituição de tecidos ósseos lesionados remonta a idade antiga, tendo o primeiro relato sido no século XVII, quando se pesquisava implantar uma placa de ouro para reparar uma deformidade craniana. Desde então distintos biomateriais são desenvolvidos para substituição/ recuperação de partes lesadas do corpo humano (Moraes *et al.*, 2004).

Os biomateriais são definidos como todo e qualquer material, natural ou artificial, manipulados para assumir uma forma que, por si só ou como parte de um sistema complexo, é utilizado para direcionar, mediante controle de interações com componentes dos sistemas vivos, o curso de qualquer procedimento terapêutico ou diagnóstico, executando, acrescentando ou substituindo uma função natural (Williams, 2009; Chim e Gosain, 2009). Tais materiais podem ser classificados atualmente em cinco tipos mais utilizados nas aplicações biomédicas: metais, cerâmicas, materiais biológicos, compósitos e polímeros, apresentando-se em cada caso, suas características físicas, químicas e mecânicas onde deve ser observado de forma criteriosa às vantagens e/ou desvantagens quando da sua aplicação e/ou utilização (Cruz, 2018).

As aplicações de cerâmicas como biomateriais se destacam em áreas médicas

e odontológicas, sendo empregadas na substituição de juntas de quadris e de fêmur, dentes, vértebras e em reparo de ossículos do ouvido interno (Cao e Hench, 1996). Estes materiais são amplamente utilizados devido às suas propriedades de biocompatibilidade, hemocompatibilidade, fácil disponibilidade, conformação, esterilização, ausência de toxicidade, não imunogênicos e em geral inertes aos fluidos corpóreos (Ratner *et al.*, 2013).

Os fosfatos de cálcio são cerâmicas amplamente utilizadas como biomateriais, pelo fato de possuírem composição análoga ao da matriz óssea e apresentam características como: biocompatibilidade, bioatividade, osteointegração, ausência em reações e/ou respostas inflamatória, reabsorbilidade gradual, tempos de pega e endurecimento controlável, com perfeita adesão ao tecido duro, condutor e estimulador na formação de tecido ósseo (Rigo *et al.*, 2007; Viana *et al.*, 2020). Os fosfatos de cálcio ocorrem naturalmente no corpo, mas também aparecem na natureza em rochas minerais e podem ser sintetizadas em laboratório (Ratner *et al.*, 2013). Os ossos, em particular dos mamíferos, são constituídos tipicamente de 25% (em peso) de água, 15% de materiais orgânicos (principalmente colágeno) e 60% de fases minerais. A fase mineral consiste principalmente de íons fosfatos e cálcio com traços de magnésio, carbonato, hidroxila, cloreto, fluoreto e citrato (Balbuena, 2015). Destacam-se como materiais biocerâmicos hidroxiapatita, alumina, fosfatos tricálcicos, zircônia e biovidros (Smith et al., 2017; Balbuena, 2015).

Dentre as cerâmicas de fosfatos de cálcio, a hidroxiapatita (HAp) e o beta fosfato tricálcico (β-TCP) são os fosfatos de cálcio mais estudados e utilizados para finalidades clínicas, uma vez que a HAp é o maior componente do tecido duro humano, constituindo até 69% da massa óssea natural (Bonan, *et al.*, 2014) e o β-TCP apresenta altas taxas de reabsorbilidade, sendo rapidamente absorvido pelo corpo humano (Cruz, 2018).

Pesquisas têm mostrado que a combinação de fases de fosfatos de cálcio, conhecidos como fosfatos de cálcio bifásicos (BCP, *biphasic calcium phosphates*), é uma alternativa promissora para o desenvolvimento de materiais com taxa de biodegradabilidade controlada, que são capazes de favorecer uma rápida formação óssea e uma melhor ligação com o osso (Ramakrishna *et al.*, 2010). Essa associação busca obter composições com características diferenciadas dos biomateriais convencionais nos níveis microestruturais e nanoestruturais, como microporosidade aberta, elevada área superficial de grãos e microporos com tamanho adequado. Deste modo, desenvolveu-se uma cerâmica bifásica formada pela composição HAp/β-TCP, com o intuito de aperfeiçoar o controle de dissolução de íons Ca^+ e P^- nos processos biológicos de neoformação óssea (Bouler *et al.*, 2017).

Em comparação com a biocerâmica β -TCP, a hidroxiapatita é bastante estável em condições fisiológicas e menos solúvel em meio aquoso, daí a sua baixa cinética de reabsorção (Santos *et al.*, 2005). Assim, quanto maior a proporção de β -TCP em uma formulação bifásica contendo HAp e β -TCP, maior será a biodegradabilidade da biocerâmica (Dorozhkin, 2012). A dissolução mais rápida do β -TCP em meio fisiológico facilita a precipitação de HAp carbonatada, similar ao osso biológico, na interface osso/

implante (Lukić et al., 2012), capaz de favorecer uma rápida formação óssea e uma melhor ligação com o osso (Ramakrishna et al., 2010).

Em virtude da sua crescente aplicação, diversas técnicas têm sido mencionadas na literatura para a produção de biocerâmicas de fosfatos de cálcio, tais como: o método de precipitação química, sol-gel, micro-ondas/hidrotermal e o método Pechini (Veljović *et al*., 2010). Dentre esses métodos, o método Pechini (método dos precursores poliméricos), destaca-se como uma técnica alternativa e promissora para a preparação de pós cristalinos e nanométricos, uma vez que permite realizar a síntese com tamanho de partícula controlado, possibilita utilizar diferentes temperaturas, diferentes proporções de ácido cítrico e cátions metálicos, permite o controle na estequiometria, na morfologia das partículas e/ou aglomerados, originando produtos monofásicos e nanométricos (Suchanek e Riman, 2006; Ribeiro *et al*., 2010).

No entanto, existem pouquíssimos relatos na literatura que citam o uso do método Pechini na síntese de cerâmicas BCP. Peña e Vallet-Regı. (2003) utilizaram o método Pechini para sintetizar diferentes fosfatos de cálcio, onde obtiveram HAp, β-TCP e α-TCP monofásicos e também materiais bifásicos cujo conteúdo de β-TCP e HAp pode ser previsto com precisão a partir da razão Ca/P=1,667 nas soluções precursoras. Ao analisarem a estabilidade térmica da fase HAp monofásica obtida no estudo, observaram que o β-TCP é obtido por este método após o recozimento a 900°C permanecendo estável até 1.100°C. Além disso, notaram que tratamentos térmicos entre 1.000 e 1.300°C sobre os materiais sintetizados levaram à formação de materiais bifásicos α-TCP e HAp em diferentes proporções. No mesmo estudo, quando foi utilizada a relação Ca/P= 1,5, foi necessário calcinar a amostra por uma segunda vez a 1.400°C por 72 h para concluir a transformação de β-TCP, isolando o mesmo entre 90° e 1.100 ° C para transformar em α-TCP puro.

Neste contexto, este trabalho tem por objetivo a obtenção de cerâmicas bifásicas de fosfatos de cálcio compostas pelas fases Hap e β -TCP, sintetizadas pelo método Pechini, analisando a influência do uso de três solventes distintos na obtenção das fases desejadas, visando contribuir com a nanotecnologia no que tange a criação de novas rotas de síntese na obtenção dessa biocerâmica em escala nanométrica.

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizaram-se os seguintes materiais para a síntese da cerâmica bifásica: água destilada, álcool etílico PA absoluto, álcool isopropílico PA absoluto, ácido cítrico monohidratado (AC), etileno glicol (EG), fosfato de amônio dibásico e nitrato de cálcio. Foram analisados três solventes diferentes: água destilada, álcool etílico e álcool isopropílico. Para cada solvente estudado a síntese foi realizada da seguinte maneira: Foram adicionados 100 ml do solvente (água, álcool etílico ou álcool isopropílico) em um bécker, o qual foi colocado em uma placa de aquecimento, com agitação constante, a

uma faixa de temperatura de 70°C. O AC foi adicionado na solução, e em seguida os precursores, nitrato de cálcio e fosfato de amônio. A relação do AC/cátions metálicos (AC/CM) variou entre 1:1, 3:1, e 5:1. Posteriormente, o etileno glicol foi adicionado à solução. O etileno glicol (EG) foi mensurado de acordo com a razão 60/40 de AC/EG para cada uma das proporções ácido cítrico/cátion metálico. Após a dissolução do etileno glicol a temperatura foi aumentada e mantida entre 100 a 120°C para a realização das reações de poliesterificação e, consequente, formação do gel.

Foi realizada uma pirólise no gel a 400ºC/1h, com uma taxa de aquecimento de 10ºC/min, para a eliminação de matéria orgânica. O material obtido foi desaglomerado com o auxílio de um almofariz e pistilo, passado em peneira ABNT n°200 (0,074mm), e calcinado na temperatura de 1000ºC, durante 1 hora, com taxa de aquecimento de 10°C/min, para obtenção das fases desejadas. A difração de raios X (DRX) foi realizada em um equipamento da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, utilizando radiação Cu-Kα (40kV/30mA), varredura de 20° a 60°, com velocidade de 2°/min em intervalos de 0,02° e tempo de 0,6 segundos. Para identificação e quantificação das fases utilizou-se o software X′pert Panalytical High Score Plus e o banco de dados JCPDF (Joint Committee on Powder Diffraction and Standards). O cálculo do tamanho de cristalito foi realizado a partir do pico da reflexão basal de maior intensidade por meio da deconvolução do pico por meio da primeira equação (1) conhecida como equação de Scherrer (1918) e o grau de cristalinidade através da segunda equação (2).

$$D = \frac{K.\ \lambda}{\beta\ Cos\theta} \qquad (1)$$

Em que D é o tamanho médio dos cristalitos, K é uma constante da forma dos cristais, que nesse caso, corresponde a 0,91 β é o valor da largura a meia altura do pico de difração e θ é o ângulo de Bragg do pico difratado.

$$\%C = \frac{Pc - Pa}{Pc} x100 \qquad (2)$$

Onde, %C é a porcentagem de cristalinidade da amostra, Pc é o pico referente a parte cristalina e Pa é a intensidade onde se inicia o pico cristalino.

As amostras foram analisadas por análise termogravimétrica (TG/DTG), a fim de avaliar as perdas de massa ocorridas durante o aquecimento do material. A análise termogravimétrica foi realizada em um analisador térmico, modelo TA-60, da Shimadzu, com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de nitrogênio, usando um cadinho de alumina e faixa de temperatura ambiente (25ºC) até a temperatura máxima de 1000ºC.

As amostras obtidas foram nomeadas de acordo com a Tabela 1.

Amostra	Solvente utilizado	Proporção de ácido cítrico/cátions metálicos
AE1	ÁLCOOL ETÍLICO	1:1
AE3	ÁLCOOL ETÍLICO	3:1
AE5	ÁLCOOL ETÍLICO	5:1
AI1	ÁLCOOL ISOPROPÍLICO	1:1
AI3	ÁLCOOL ISOPROPÍLICO	3:1
AI5	ÁLCOOL ISOPROPÍLICO	5:1
AN1	ÁGUA DESTILADA	1:1
AN3	ÁGUA DESTILADA	3:1
AN5	ÁGUA DESTILADA	5:1

Tabela 1- Nomenclatura das amostras obtidas.

3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 ilustra os difratogramas das amostras sintetizadas com água destilada, álcool etílico e álcool isopropílico nas proporções 1:1, 3:1 e 5:1, respectivamente.

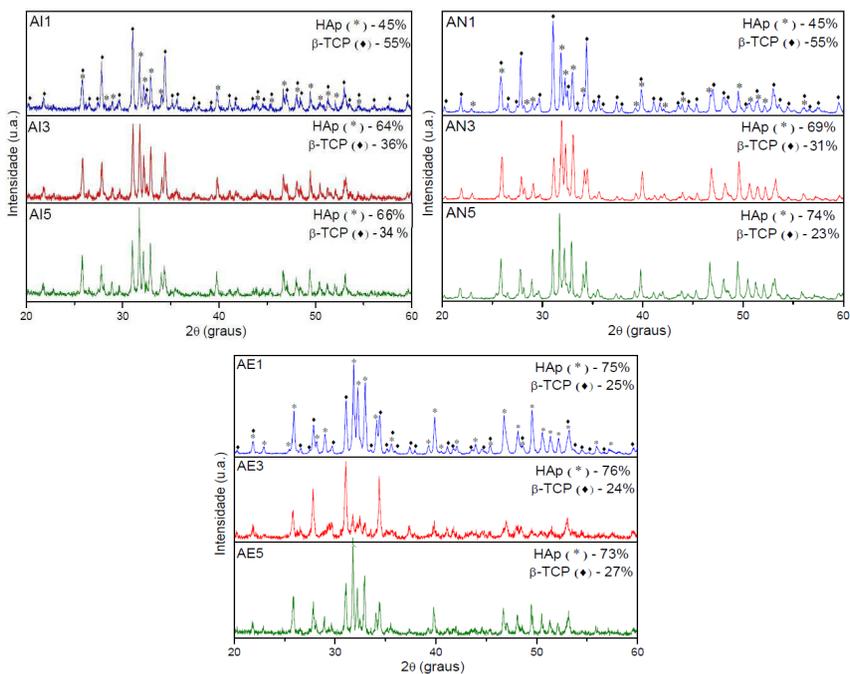



Figura 1 - Difratogramas de raios X das amostras sintetizadas usando água destilada, álcool etílico e álcool isopropílico como solvente, variando a relação AC/CM em 1:1, 3:1 e 5:1, respectivamente.

Analisando os difratogramas percebe-se que o padrão é semelhante para todas as amostras, com a formação das duas fases desejadas, sendo estas: hidroxiapatita (HAp) e beta fosfato tricálcico (β-TCP)., de acordo com as fichas JCPDF (9 – 432) e JCPDF (9 – 169), respectivamente. De modo geral, verifica-se que o aumento no teor de ácido cítrico na solução proporcionou um aumento da fase hidroxiapatita, e consequentemente uma diminuição da fase beta, devido possivelmente ao teor crescente de ácido cítrico dentro da solução, pois o mesmo possui em sua composição três grupos carboxila (COOH), que em solução se tornam íons citratos devido à perda de um próton, além de uma hidroxila (OH) central, tais grupos agem como agente quelante, sequestrando íons metálicos da solução e formando um complexo. Com o aumento de ácido cítrico, há uma maior possibilidade de captura dos íons metálicos, pois houve um maior número de carboxilas e hidroxilas que permitiram tal ação, dessa forma o percentual de fase HAp aumentou, pois os íons que a formavam estavam presente em maior número, obedecendo a razão para formação de HAp (Mashreghi e Davoudi, 2015). Nota-se que não existiu uma relação bem estabelecida entre os solventes e a percentagem das fases formadas. Possivelmente, o motivo dessa variabilidade dos resultados com relação aos solventes se deve pelas condições de variação sofrida durante a síntese, como por exemplo, tempo de dissolução dos reagentes, homogeneidade e controle rigoroso da temperatura durante a síntese.

A Tabela 2 apresenta a quantificação das fases, cristalinidade e tamanho de cristalito das amostras sintetizadas com água destilada, álcool etílico e álcool isopropílico nas proporções 1:1, 3:1 e 5:1 respectivamente.

Amostra	Tamanho do cristalito (nm)	Cristalinidade (%)	Fase Hap (%)	Fase β-TCP (%)
AE1	42	82,5	75	25
AE3	73	88,2	76	24
AE5	80	91,5	73	27
AI1	63	84,9	45	55
AI3	64	92,9	64	36
AI5	78	93,7	66	34
AN1	36	86,6	45	55
AN3	56	90,5	69	31
AN5	48	93,0	74	23

Tabela 2- Quantificação das fases, nomenclatura, cristalinidade e tamanho de cristalito das amostras sintetizadas.

Analisando-se os dados da Tabela 2 percebe-se que os valores de cristalinidade são altos para todas as amostras, variando de 82,5 para 93,7 %, e aumenta com a variação

de AC/CM. Tal acréscimo é explicado devido à maior concentração de ácido cítrico à medida que a razão AC/CM também aumenta, o que proporciona uma distribuição mais uniforme dos cátions em solução e na resina (Mariappan *et al*., 2006). Os tamanhos dos cristalitos variaram de 36 a 80 nm, evidenciando o caráter nanométrico das amostras, onde os cristalitos aumentaram de tamanho com o aumento da razão AC/CM. Possivelmente, o maior teor de ácido cítrico proporcionou uma maior tendência de formação de agregados durante o processo de calcinação (Berger *et al*., 2004).

A Figura 2 exibe as curvas de TG/DTG das amostras AN5, AE5 e AI5 sintetizadas utilizando álcool etílico, água destilada e álcool isopropílico como solventes, na proporção AC/CM de 5:1, respectivamente.

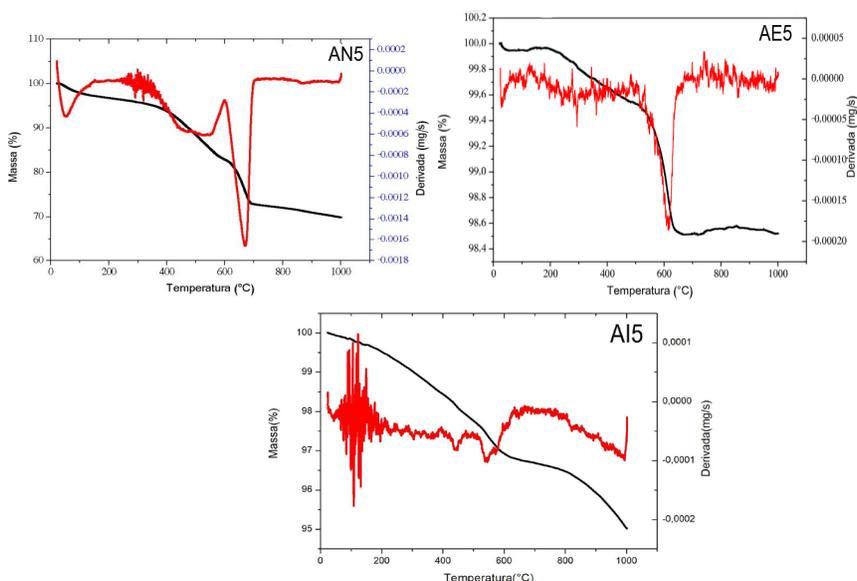



Figura 2 - Curvas de TG/DTG das amostras AE5, AN5 e AI5 sintetizadas utilizando álcool etílico, água destilada e álcool isopropílico como solventes, respectivamente, variando a relação AC/CM em 5:1

Analisando a figura 2 é possível observar que todas as amostras apresentaram curvas de TG/DTG similares, independente do solvente utilizado. As amostras sintetizadas com álcool etílico e água destilada apresentaram três eventos de perda de massa e a amostra sintetizada com álcool isopropílico apresentou quatro eventos de perda de massa. O primeiro evento de perda de massa ocorreu há aproximadamente 40°C para todas as amostras, e está relacionado à perda de água adsorvida. O segundo evento ocorreu em aproximadamente 300° C para a amostra AE5, e em aproximadamente 480°C para a amostra AN5, referentes a perda de água da rede e à decomposição residual da matéria

orgânica. Na amostra AI5 o segundo e terceiro evento ocorreram em 430° e 550°C, também referente a perda de água da rede e à decomposição residual da matéria orgânica. O último evento ocorreu em aproximadamente 600°, 670° e 800°C para as amostras AE5, AN5 e AI5, respectivamente, relacionado à descarbonização (Manjubala e Sivakumar, 2001).

4 I CONCLUSÕES

O método Pechini mostrou-se eficiente na síntese de nanopartículas de cerâmicas bifásicas de fosfatos de cálcio para todas as amostras estudadas. De maneira geral, o aumento da proporção AC/CM favoreceu a formação das amostras com maior teor de Hap e também mais cristalinas, porém, não houve alterações significativas na percentagem das fases formadas, com os diferentes solventes estudados. Em todos os parâmetros da síntese estudados, as amostras obtidas apresentaram elevados valores de cristalinidade e tamanhos de cristalitos nanométricos. Os eventos de perda de massa das cerâmicas bifásicas obtidas foram similares, ocorrendo em faixas de temperaturas semelhantes, para todos os solventes, inerentes das perdas de água adsorvida, além dos processos de decomposição de compostos orgânicos, descarbonização e desidroxilação.

REFERÊNCIAS

BALBUENA, O.B.F. **Síntese de fosfato de cálcio bifásico via sol-gel e processamento de amostras para aplicação em bioengenharia**. 2015. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

BERGER, D; FRUTH, V; JITARU, I; SCHOONMAN, J. **Synthesis and Characterisation of LaχSr(1-χ) CoO3 With Large Surface Area**. Materials Letters, vol. 58, p.2418-2422, 2004.

BONAN, R.F; BONAN, P.R.F; BATISTA, A.U.D; OLIVEIRA, J.E; MENEZES, R.R; MEDEIROS, E.S. **Methods of microstructural strengthening of hydroxyapatite**. Cerâmica, vol.60, no.355, São Paulo, July/Sept. 2014.

BOULER, J.M.; PILET, P.; GAUTHIER, O.; VERRON, E. **Biphasic calcium phosphate ceramics for bone reconstruction: A review of biological response**. Acta Biomaterialia, 53, 1-12, 2017.

CAO, W.; HENCH, L.L. **Bioactive materials**. Ceramics International, v. 22, pp. 493-507, 1996.

CHIM, H; GOSAIN, A.K. **Biomaterials in craniofacial surgery: experimental studies and clinical application**. J Craniofac Surg, vol. 20, p.29-33, 2009.

Cruz, J.A. **Estudo do efeito da composição e da temperatura de sinterização nas propriedades estruturais do compósito hap/nb2o5 e da evolução das fases da biocerâmica hap/β-tcp em ossos de peixe calcinados em função da idade.** 2008. 144 f. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2008.

DOROZHKIN, S. **Biphasic, triphasic and multiphasic calcium orthophosphates**. Acta Biomaterialia, Vol.8, Pag.963-977, 2012.

LUKIĆ, M.; VESELINOVIĆ, L.; STOJANOVIC, Z.; MAČEK-KRŽMANC, M.; BRACKO, I.; SKAPIN, S.; MARKOVIC, S.; USKOKOVIC, D. **Peculiarities in sintering behavior of Ca-deficient hydroxyapatite nanopowders**. Materials Letters, Vol.68, Pag.331-335, 2012.

MANJUBALA, I; SIVAKUMAR, M. **In-situ synthesis of biphasic calcium phosphate ceramics using microwave irradiation**. Mater Chem Phys, vol. 71, p.272-278, 2001.

MASHREGHI, A; DAVOUDI, F. **The effect of ethylene glycol/citric acid molar ratio in the initial precursor of TiO2 nanoparticle paste synthesized by a polymerizable complex method on the photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells.** Materials Science in Semiconductor Processing, Volume 30, 2015, Pages 618-624.

MARIAPPAN, C.R; GALVEN, C; CROSNIER-LOPEZ, M.P; LE BERRE, F; BOHNKE, O. **Synthesis of nanostructured LiTi2(PO4)3 powder by a Pechini-type polymerizable complex method**. Journal of Solid State Chemistry, vol. 179, p.450-456, 2006.

Moraes, P. C.; Filho, J. G. P.; Canola, J. C.; Santos, L. A.; Macoris, D. Graça.; Alessi, A. C.; Castro, M. B.; Neto, F. A. D. **Biocompatibilidade do cimento de fosfato de cálcio implantado no rádio de coelhos**. Acta Cir Bras, vol. 19, n°4, p.351-359, 2004.

PENÃ, J; VALLET-REGI, M. **Hydroxyapatite, tricalcium phosphate and biphasic materials prepared by a liquid mix technique**. Journal of the European Ceramic Society, vol.23, p.1687-1696, 2003.

RAMAKRISHNA, S., RAMALINGAM, M., KUMAR, T., SOBOYEJO, W., 2010, **Biomaterials: A Nano Approach**. 1 ed. CRC Press.

RATNER, B., HOFFMAN, A., SCHOEN, F., LEMONS, J., 2013, **Biomaterials Science: An introduction to Materials in Medicine**. 3 ed. California , Academic Press.

RIBEIRO, P.C.; DA COSTA, A.C.F.M; KIMINAMI, R.H.G.A; SASAKI, J M; LIRA, H.L. **Caracterização estrutural e morfológica de nanocristais de TiO2 pelo método pechini.** Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 5, n. 3, p.58-64, 2010.

RIGO, E.C.S., GEHRKE, S.A., CARBONARI, M. **Síntese e caracterização de hidroxiapatita obtida pelo método de precipitação**. Revista Dental Press de Periodontia Implantol, Maringá, vol. 1, n. 3, pp. 39-50, 2007.

SANTOS, M.L.; FLORENTINO, A.O.; SAEKI, M.J.; APARECIDA, A.H.; LIA-FOOK, M.V.; GUASTALDI, A.C. Síntese de hidroxiapatita pelo método sol-gel utilizando precursores alternativos: nitrato de cálcio e ácido fosfórico . Eclética Química, vol.30, n°3, p.29-35, 2005.

SMITH, B.T; SANTORO, M; GROSFELD, E.C; SHAH, S.R; BEUCKEN, J.J.J.P; JANSEN, J.A; MIKOS, A.G. **Incorporation of fast dissolving glucose porogens into an injectable calcium phosphate cement for bone tissue engineering.** Acta Biomater, vol.50, p.68-77, 2017.

SUCHANEK, W.L.; RIMAN, R.E. **Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders**. Advances In Science And Technology, v. 45, p.184-193, 2006.

VELJOVIĆ, D.J; PALCEVSKIS, E; DINDUNE, A; PUTIC, S; BALAC, I; PETROVIC, R; JANACKOVIC, D.J. **Microwave sintering improves the mechanical properties of biphasic calcium phosphates from hydroxyapatite microspheres produced from hydrothermal processing**. Journal Of Materials Science, v. 45, n. 12, p.3175-3183, 2010.

VIANA, J.R; MACÊDO, A.A.M; SANTOS, A.O; FILHO, P.F.F; GRAÇA, M.P.F; SILVA, C.C. **Análise comparativa da síntese de hidroxiapatita via estado sólido**. Matéria, vol.25 n°1, 2020.

WILLIAMS, D. **On the nature of biomaterials**. Biomaterials, v. 30, p. 5897- 5909, 2009.

CAPÍTULO 9

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO ALUMINATO DE ESTRÔNCIO DOPADO COM TÉRBIO ATRAVÉS DO MÉTODO DE POLIMERIZAÇÃO POR EMULSÃO REVERSA E A INFLUÊNCIA DO PH NO POLIMORFISMO

Data de aceite: 04/01/2021
Data de submissão: 06/10/2020

Talyta Silva Prado
Universidade Estadual de Santa Cruz
Ilhéus – Bahia
http://lattes.cnpq.br/8729831873037732

Paulo Neilson Marques dos Anjos
Universidade Estadual de Santa Cruz
Ilhéus – Bahia
http://lattes.cnpq.br/3303558234333074

RESUMO: Os materiais luminescentes são uma das classes de materiais que vem ganhando ênfase tanto no que se refere ao âmbito acadêmico como tecnológico, devido às suas vastas aplicações em diversas áreas. Dentre as classes desses materiais, vale salientar os aluminatos de estrôncio, atualmente, muito utilizados na ciência como pigmentos fotoluminescentes e termoluminescentes de longa duração que, ao serem dopados com terras-raras, passam a exibir uma alta eficiência quântica além de longa fosforescência. Dessa forma, o estudo teve como objetivo a obtenção do aluminato de estrôncio dopado com íon térbio trivalente (Tb^{3+}) a partir do precursor polimérico, obtido através do método de polimerização por emulsão reversa e a avaliação da influência do pH no polimorfismo do material. A metodologia aplicada teve como princípio a formação de duas fases: orgânica e aquosa. Entretanto, utilizou-se de duas vias distintas para a realização da mesma: a primeira fez uso de uma solução contendo o óxido de térbio juntamente com o ácido nítrico em pH 0; e para a segunda via, uma solução idêntica a primeira foi submetida a um processo de evaporação e adição constante de agua, até que a solução se tornasse transparente e o valor do pH atingisse uma faixa entre 4-5. Para o processo de calcinação, as amostras foram submetidas a uma temperatura de 900 °C por 2 horas, com uma rampa de aquecimento de 20 °C/ min, gerando um pó de coloração branca. De acordo com a caracterização óptica dos materiais, observou-se dois picos de emissão, sendo a mais intensa àquela na região verde do espectro visível, decorrente da presença do íon térbio no seu estado de oxidação mais elevado, Tb^{3+}. A caracterização estrutural foi realizada através da técnica de DRX, na qual obteve-se as fases: $SrAl_2O_4$, $SrAl_4O_7$ e $Sr_3Al_2O_6$, sendo esta última a fase majoritária.

PALAVRAS-CHAVE: Aluminatos de Estrôncio. Luminescência. Terras- raras. Emulsão reversa.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF STRONTIUM ALUMINATE DOPED WITH TERBIUM BY THE REVERSE POLYMER EMULSION METHOD AND THE INFLUENCE OF PH ON POLYMORPHISM

ABSTRACT: Luminescent materials are one of the classes of materials that has gained emphasis both in terms of academic and technological, due to their vast applications in various areas. Among the classes of these materials, it is worth noting the strontium aluminates, currently widely used in science as photoluminescent pigments and long-lasting thermoluminescence, which, when

doped with rare earths, they start to exhibit a high quantum efficiency in addition to long phosphorescence. Thus, the study aimed to obtain the aluminate of strontium doped with trivalent terbium ion (Tb^{3+}) from the polymeric precursor, obtained through the reverse emulsion polymerization method and the evaluation of the influence of pH on the polymorphism of the material. The applied methodology had as principle the formation of two phases: organic and aqueous. However, two different routes were used to perform it: the first used a solution containing terbium oxide together with nitric acid at pH 0; and for the second way, an identical solution the first was submitted to a process of evaporation and constant addition of water, until the solution became transparent and the pH value reached a range between 4-5. For the calcination process, the samples were submitted to a temperature of 900 °C for 2 hours, with a heating ramp of 20 °C/ min, generating a white powder. According to the optical characterization of the materials, two emission peaks were observed, the most intense to that in the green region of the visible spectrum, due to the presence of the terbium ion in its highest oxidation state, Tb^{3+}. The structural characterization was performed through the XRD technique, in which the following phases were obtained: $SrAl_2O_4$, $SrAl_4O_7$ and $Sr_3Al_2O_6$, the latter being the majority phase.
KEYWORDS: Strontium aluminates. Luminescence. Rare earths. Reverse emulsion.

1 I INTRODUÇÃO

A luminescência é o fenômeno pelo qual os corpos emitem luz, em condições específicas, e sob diferentes causas de excitação. Esta propriedade da luminescência é observada para todos os estados físicos da matéria, gasoso, líquido ou sólido, tanto para compostos orgânicos ou inorgânicos (TEIXEIRA, 2010).

O uso dos lantanídeos em materiais que emitem radiação visível, quando excitados por radiação eletromagnética, tem sido bastante aplicado em sistemas para obter dados espectroscópicos que determinam entre outras coisas, o aumento na eficiência quântica envolvida no processo (TEIXEIRA, 2010-2014).

Desde 1980, o Japão já começava a revolucionar a indústria optoeletrônica, utilizando íons de terras-raras (TR) para a confecção de dispositivos emissores de luz. Estes, por sua vez, são uma classe de elementos essenciais para o desenvolvimento da indústria moderna, infraestrutura e fabricação de produtos utilizados diariamente. O Eu, Y e Tb, por exemplo, são usados para produzir materiais luminescentes, os chamados “fósforos”, mais eficientes energeticamente que os produzidos com compostos de Sb e Mn (BINNEMANS, 2013).

Dentre os materiais possíveis de se produzir, vale ressaltar o aluminato de estrôncio, material este, objeto de estudo do presente trabalho. Esta é uma classe de materiais composta de várias fases cristalográficas que se diferenciam pela sua estequiometria (MONTES, 2009).

O aluminato de estrôncio é muito utilizado na ciência como pigmento fotoluminescente e termoluminescente de longa duração. É possível observar a presença desses materiais

luminescentes em nosso cotidiano através da sinalização em placas de rodovias e acessos de segurança, exames médicos, produção de equipamentos eletrônicos, conservação de alimentos, dentre outros (MONTES, 2008-2009).

Para a síntese do aluminato de estrôncio existem vários métodos simples e versáteis que são comumente utilizados, como por exemplo, os mais citados na literatura, o método sol-gel e Pechini. Essas metodologias são bastante utilizadas por serem opções que podem controlar o material desejado de forma simples, e com baixo custo. Entretanto, a metodologia empregada no presente trabalho foi a polimerização por emulsão reversa (MEDEIROS, 2007; ZOCCAL, 2010).

Esta técnica possui algumas vantagens quando comparada aos outros métodos, devido a utilização da água como meio dispersante, ao invés do uso de alcoóxidos metálicos e de ácidos orgânicos durante a realização da síntese; e pode ser definida como uma mistura entre dois líquidos imiscíveis em que, a fase interna encontra-se dispersa na forma de pequenos glóbulos no outro líquido (a fase externa), sendo necessário a adição de um emulsificante para que esta mistura seja estabilizada (MACIEL, 2005; MEDEIROS, 2007).

A estabilidade de uma emulsão, por sua vez, é uma propriedade física muito importante desse sistema, já que a mesma pode ser cessada com a completa separação de fases, que pode ocorrer devido a três principais fenômenos: a sedimentação (deposição da fase interna), a floculação (formação de agregados da fase interna) e a coalescência (colisões que levam a formação de glóbulos maiores).

Ao explorar as propriedades de algumas das técnicas de polimerização, o presente trabalho teve como objetivo a obtenção do aluminato de estrôncio dopado com íon térbio trivalente a partir do precursor polimérico obtido pelo método de polimerização por emulsão reversa com evaporação.

Diante do exposto sobre os aluminatos, verifica-se que essa classe de materiais tem se tornado alvo de múltiplos estudos devido a sua vasta aplicação em diversas áreas, principalmente, no que diz respeito ao ramo da ciência, quando empregados como pigmentos foto e termo luminescentes. Mediante a eficácia dos mesmos em apresentarem alta eficiência e longa fosforescência quando dopados com íons lantanídeos, muitas pesquisas têm se voltado a promover novas metodologias, que sejam ainda mais simples e que apresentem resultados similares ou superiores àquelas já existentes.

Dessa forma, visando uma modificação na rota de síntese para obtenção do aluminato de estrôncio, este trabalho também teve como vertente, a utilização de procedimentos simples os quais além de eficazes, também fossem adeptos aos princípios da química verde, quanto a utilização de reagentes menos agressivos ao meio ambiente.

2 I MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes

Os reagentes utilizados foram: poliálcool vinílico (PVA) (Vetec), nitrato de alumínio nonahidratado, $Al(NO_3)_3.\ 9H_2O$ (Dinâmica), nitrato de estrôncio diidratado, $Sr(NO_3)_2.\ 2H_2O$ (Vetec), álcool cetílico (Aldrich), ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA) (Aldrich), e como dopante o óxido de Térbio (Aldrich), Tb_4O_7, com 99,9% de pureza.

2.2 Preparo dos precursores

Para se obter as amostras dos precursores em diferentes pHs, a primeira etapa consistiu em preparar uma solução estoque segundo a estequiometria de 3mmol de PVA: 1mmol de Sr: 2mmol de Al, Equação I, cujo as massas foram equivalentes a 7,4329 g de $Al(NO_3)_3.\ 9H_2O$; 2,1163 g de $Sr(NO_3)_2.\ 2H_2O$; e, 2,0558 g de PVA.

$$2\ Al(NO_3)_3 + 1\ Sr(NO_3)_2 \rightarrow 1SrAl_2O_4 \quad \text{(I)}$$

Após pesados, adicionou-se aos nitratos uma pequena quantidade de água destilada, suficiente para dissolvê-los, a fim de obter o aluminato de estrôncio na fase $SrAl_2O_4$. Em seguida, as respectivas soluções dos nitratos foram misturadas em um béquer contendo a solução de PVA, previamente preparada através de um leve e breve aquecimento para dissolução do álcool em questão, sendo posteriormente, transferidos, aferidos e estocados em um balão volumétrico.

2.2.1 Precursor puro

2.2.1.1 Emulsão em pH 3

Inicialmente, preparou-se um volume de 30 mL de solução de álcool cetílico utilizando-se uma massa de 2,4244 g do reagente supracitado. Em seguida, acrescentou-se 10 mL da solução estoque e 20 mL de DBSA, em que, este último foi preparado através da dissolução de 3,5054 g do ácido. Sem demora, o volume final foi levado a chapa de aquecimento e agitação por 3 horas numa temperatura entre 50 °C - 60 °C.

2.2.2 Precursores dopados

Para o preparo das emulsões dopadas, a metodologia utilizada foi a mesma daquela descrita anteriormente, tendo em vista o uso do íon terra rara, Tb^{3+}, adicionado numa quantidade estequiométrica equivalente a 1% em termos de mols do dopante. Como o Tb_4O_7 é insolúvel em água, fez-se necessário a adição de ácido nítrico concentrado, para que houvesse a dissolução deste óxido.

2.2.2.1 Emulsão em pH 0

A presença do ácido nítrico concentrado junto a solução do oxido de térbio quando adicionados aos outros reagentes, promoveu um abaixamento no valor do pH da solução, saindo do pH 3 para o pH 0.

2.2.2.2 Emulsão em pH 4

Com o intuito de obter uma solução com pH diferente daqueles já obtidos, optou-se por elevar o pH da mistura, tornando-a menos ácida. Para isso, a solução contendo o óxido de térbio e o ácido nítrico, isoladamente, foi vinculada a um processo denominado “manipulação do pH”, que consiste em submeter a solução em questão à constantes etapas de evaporação e reposição de água para eliminação de parte do nitrato presente, até que o valor do seu pH atinja a faixa desejada que, neste caso, foi entre 4-5. Feito isto, a “solução manipulada” foi então adicionada ao béquer contendo os demais reagentes e disposta as etapas de aquecimento e agitação.

2.3 Calcinação dos precursores puro e dopados

O termo “precursor” descreve um material sintetizado que, por sua vez, ainda não recebeu qualquer tipo de tratamento térmico. Diante disso, na etapa de calcinação dos precursores foram empregadas as mesmas condições de temperatura e duração. A rampa de aquecimento de 20 °C /min empregada no forno tipo mufla também foi a mesma para todas as amostras. Essa rampa foi executada partindo-se da temperatura ambiente, equivalente a 25 °C, até a temperatura de calcinação desejada, 900 °C. Após atingir esse patamar, a amostra permaneceu sob essa temperatura por um período de 2 horas de forma constante. É importante ressaltar que o forno usado não possuía controle de rampa para resfriamento da amostra.

2.4 Caracterização das amostras

Para a caracterização dos materiais em questão, as técnicas de termogravimetria (TG) e análise térmica diferencial (DTA) foram utilizadas. As análises térmicas (TG e DTA) foram realizadas de forma simultânea no módulo térmico modelo TG-DTADT60H da Shimadzu; para a análise óptica, mais especificamente, para a análise de excitação e emissão da fluorescência utilizou-se o espectrofluorímetro modelo RF5301pc da Shimadzu com as amostras em pó; para a análise estrutural das amostras foram utilizados: o difratômetro de raios-X da Rigaku, modelo miniflex 600 e o espectrofotômetro Ultravioleta-Visível modelo UV-2450, da Shimadzu; por fim, a estufa de secagem e o forno tipo mufla são da marca Quimis e a balança analítica da Bel Engineering.

3 I RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Emulsões e Precursores

Nos precursores dopados, empregou-se 1% de íon Térbio com o intuito de substituir em 1% do número de mol de átomos do estrôncio presente na matriz. Como na dopagem os íons terras raras ocupam sítios que pertencem ao estrôncio, isso provocou uma discordância total da estrutura, que ocorre através de defeitos na rede cristalina seja ela, vacâncias ou defeitos intersticiais.

Assim, analisando os aspectos físicos para cada uma das emulsões obtidas, Figura 1, observou-se que em solução cujo pH=0, a coloração e o tamanho das micelas formadas se apresentaram de forma bem distintas das outras emulsões.

Essa diferença na coloração, relaciona-se com a dissolução incompleta do óxido de térbio e com as impurezas restantes após essa etapa, as quais, presente em solução, foram englobadas durante o processo de formação das micelas adquirindo assim, essa coloração marrom que, por sua vez, é característico do óxido do terra-rara em questão.

Em relação ao tamanho das micelas, verificou-se que as partículas apresentadas na Figura 1A muito se distanciam, quanto ao seu raio, das demais. Esta observação deve ser atribuída, em um primeiro instante, à influência proporcionada pelo pH da solução que provocou um deslocamento no equilíbrio da reação, devido a contribuição de prótons pela água através da sua auto-protólise, conduzindo o equilíbrio no sentido da formação dos reagentes.

Consequentemente, as micelas sofreram uma desestabilização sendo então refletida no diâmetro das mesmas. Assim, devido ao pH da solução da Figura 1B e da Figura 1C serem muito próximos, pH 3 e pH 4, respectivamente, as micelas formadas tiveram diâmetros semelhantes entre si, reafirmando a hipótese de que o pH do meio é o principal responsável pela observação física.

A B C

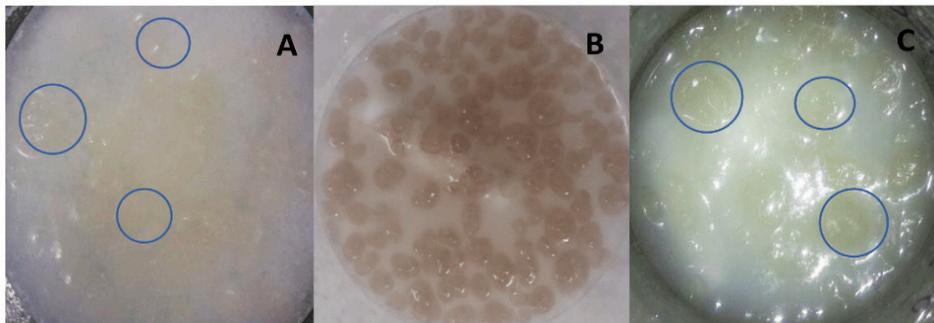



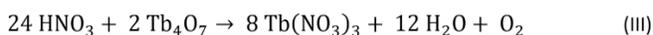
Figura 1. Emulsões com micelas obtidas mediante síntese. A) Emulsão em pH 3 (referencia); B) Emulsão com solução em pH 0; C) Emulsão com solução em pH 4.

Paralelamente, uma vez prontas, essas emulsões foram submetidas ao processo de secagem na estufa e ao final deste, obtiveram-se os chamados precursores, materiais os quais apresentam em sua composição tanto matéria orgânica quanto inorgânica.

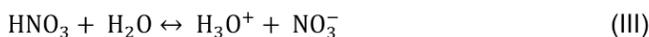
Essa etapa foi de extrema importância pois nela ocorreu a evaporação do maior volume de água presente na amostra. Tendo em vista que as soluções iniciais são incolores e com base em outros trabalhos realizados no nosso grupo de pesquisa, verificou-se que a coloração amarelada presente nos precursores, provém da hipótese do aprisionamento dos íons Sr^{2+} e Al^{3+} na matriz do material, gerados a partir da decomposição dos nitratos que, atrelado a evaporação da água e do íon nitrato presentes na solução, provocaram a liberação do dióxido de nitrogênio, NO_2, equação II, um gás de coloração marrom.

$$NO_3^- \rightarrow NO_2\uparrow + \frac{1}{2}O_2\uparrow \quad \text{(II)}$$

Nos precursores obtidos a partir das emulsões dopadas com o terra-rara, a presença de um ácido forte para a dissolução deste foi indispensável, já que o óxido de térbio supracitado é insolúvel apenas em água. Dessa forma, optou-se por utilizar o ácido nítrico por dois motivos: primeiro, por proporcionar uma uniformidade quanto ao ânion utilizado, NO_3^-, assegurando uma diminuição de interferentes; e segundo, por reduzir os custos do trabalho, já que há uma facilidade do ácido nítrico junto ao óxido em questão, em formar o sal de térbio, nitrato de térbio III, Equação III, que é facilmente decomposto por se tratar de um nitrato em que, todos eles são solúveis.

$$24\ HNO_3 + 2\ Tb_4O_7 \rightarrow 8\ Tb(NO_3)_3 + 12\ H_2O + O_2 \quad \text{(III)}$$

Nessa etapa, o ácido nítrico encontra-se quase que completamente ionizado no meio aquoso na forma de próton hidratado, H_3O^+, e no íon nitrato, NO_3^-. Com o aquecimento proporcionado devido a transferência de temperatura através da chapa de aquecimento, a água presente na solução é evaporada, assim como, o íon nitrato que, quando submetido a uma temperatura acima de 72 °C sofre uma decomposição parcial com a formação de dióxido de nitrogênio e gás oxigênio, como mostram as equações III e IV, a seguir.

$$HNO_3 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + NO_3^- \quad \text{(III)}$$

$$2NO_3^- \rightarrow 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow \quad \text{(IV)}$$

Dessa forma, ao promover contínuas etapas de evaporação e reposição de água no sistema, promoveu-se também, a liberação dos gases proveniente da decomposição dos íons nitratos, resultando numa redução na concentração de ácido nítrico presente na solução, consequentemente, a elevação do valor do pH.

3.2 Caracterização térmica dos precursores

As amostras foram submetidas ao TG e ao DTA, o que permitiu a observação e o acompanhamento da redução na massa em função da temperatura, frente a uma amostra

de referência. A fim de identificar e facilitar a visualização de todas as perdas de massa presentes na curva do TG, optou-se por utilizar a técnica do DTG, que é responsável por fornecer a primeira derivada da curva do TG, em função do tempo ou temperatura, substituindo os patamares de perda presentes por picos.

Para tanto, fez-se necessário o conhecimento das propriedades físicas e químicas dos reagentes utilizados no processo de síntese dos precursores, já que, a partir desses dados tornou-se possível prever o comportamento desses reagentes no precursor, quando submetidos a variação de temperatura, facilitando a associação dos mesmos aos picos presentes na Figura 2.

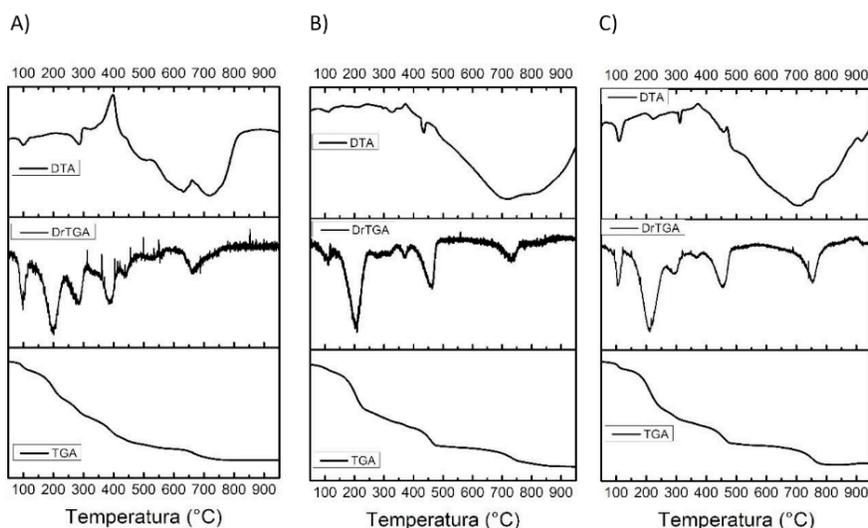



Figura 2. Curvas do TG e DTG para os precursores puro e dopados. A) Precursor com pH 3 (referência); B) Precursor com pH 0; C) Precursor com pH 4.

Sendo assim, observou-se em todos os precursores, A, B e C, um pico na região próxima dos 100 °C, associado a perda de água presente no material, através do processo de evaporação. Para o pico próximo de 200 °C, associa-se que o mesmo resulte da decomposição do nitrato de alumínio, enquanto que, o pico presente na região entre 300 °C a 400 °C pode estar vinculado com a decomposição do PVA. Por último, o pico exibido na região de 600 °C a 800 °C é oriundo da fusão e decomposição do nitrato de estrôncio, além da eliminação de toda e qualquer matéria orgânica que ainda se fazia presente no precursor.

Paralelo ao DrTG, realizou-se a análise do DTA que, atribuiu aos picos processos endotérmicos ou exotérmicos, com base na diferença do comportamento químico ou físico da amostra. Dessa forma, os picos endotérmicos próximos de 100 °C, comum a todos os precursores, correspondem ao amolecimento do material, ou seja, o aumento da

temperatura provoca uma mudança em seu estado físico e, ao processo de evaporação da água, reafirmando a hipótese apresentada pelo DrTG.

Para a região próximo de 400 °C a presença de um pico exotérmico em todos os precursores, sugere que o mesmo esteja relacionado com a combustão do PVA. Todavia, esse pico se apresenta de forma muito mais intensa para o precursor A, devido maior efetivação do complexo formado pelo polímero e os íons estrôncio e alumínio, já que, o PVA quando em solução extremamente ácida, nesse caso pH 0, tem seus grupos –OH totalmente protonados, o que facilita a interação do mesmo com os íons e a inserção destes na matriz.

A região de 600 °C a 800 °C apresentou um largo pico endotérmico que reafirmou a hipótese de eliminação de resíduo orgânico além da eliminação da água de cristalização presente no material sugerido na técnica do DTG. Entretanto, para o precursor A, especificamente, observou-se que esse pico se apresentou em duas bandas endotérmicas devido a uma maior energia fornecida ao nitrato de estrôncio para que houvesse, primeiro, o rompimento do complexo formado com o PVA e, posteriormente, a decomposição do mesmo.

Por fim, observou-se que, apenas o precursor C, na região próximo de 900 °C, apresentou um suave pico exotérmico proveniente da formação de óxidos de estrôncio e/ou de alumínio, devido a incorporação de oxigênio presente na atmosfera o qual o processo de queima foi realizado.

3.3 Caracterização Estrutural

3.3.1 Difração de Raio X

Os aluminatos de estrôncio podem formar várias fases cristalográficas, Figura 3, e para identificá-las fez-se o uso do programa High Score, cujo banco de dados é fornecido online e gratuitamente pelo Crystallography Open Database, e do artigo de Sun et al., 2013 como auxílio.

I) II) III)

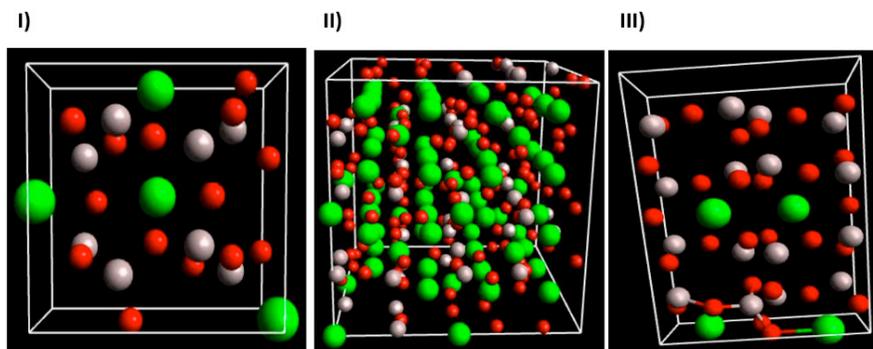



Figura 3. Estrutura cristalina das fases: I) $SrAl_2O_4$, II) $Sr_3Al_2O_6$ e III) $SrAl_4O_7$.

Alguns aspectos importantes foram observados quanto a análise dos difratogramas obtidos. O primeiro aspecto foi o polimorfismo presente em todos os aluminatos, Figura 4. A presença de mais de uma fase no material deve-se a diversos fatores, dentre eles, a taxa de aquecimento e a temperatura a qual o material foi submetido, tanto no processo de tratamento térmico quanto no resfriamento do mesmo, assim como, a estequiometria no sistema SrO: Al_2O_3 que define a proporção de estrôncio e de alumínio presente na amostra.

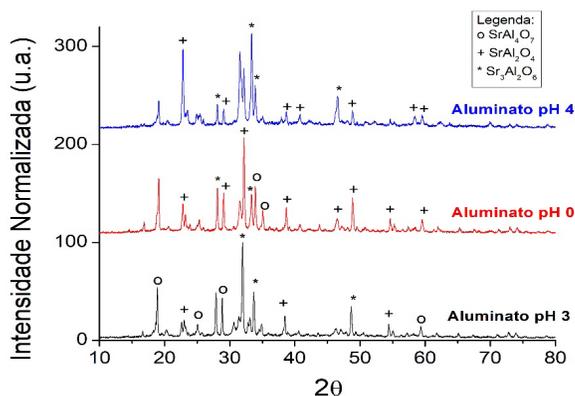



Figura 4. Difratogramas dos raios-X para os aluminatos puro e dopados.

O segundo aspecto foi o deslocamento dos picos experimentados para os aluminatos dopados em pH 0 e pH 4, quando comparados ao aluminato em pH 3, sem dopante. Esse deslocamento está diretamente ligado aos defeitos provocados pela entrada do lantanídeo (Tb^{3+}) na matriz, uma vez que, os íons trivalentes conseguem substituir parcialmente os íons Al^{3+} na rede cristalina do material, devido a semelhança entre os raios iônicos, a carga elementar 3+ e, também, à proximidade no valor da eletropositividade dos íons (Strek et al, 2000).

O terceiro e último aspecto observado foi em relação a intensidade entre os picos análogos, em que se observa alterações decorrentes deles estarem diretamente ligados na determinação do plano de crescimento do cristal e, consequentemente, no plano de difração quando o material cristalino é submetido ao feixe de raios-X monocromático.

Avaliando-se a influência quanto ao valor do pH, notou-se que ele foi o principal responsável pela formação das fases cristalográficas apresentadas pelos aluminatos de estrôncio. Em ambos os aluminatos as fases $SrAl_2O_4$, $Sr_3Al_2O_6$ e $SrAl_4O_7$ se fizeram presentes, sendo esta última a de caráter majoritário, corroborando a ideia de que o Al foi inserido em uma proporção maior do que o Sr, tendo em vista o sistema SrO: Al_2O_3.

Entretanto, é de suma importância ressaltar que, mesmo havendo similaridade na fase majoritária obtida, as proporções em que todas as fases se desenvolveram dentro do

cristal não foram as mesmas, Quadro 1 e, isto é decorrente do efeito provocado pelo pH no preparo do material, já que o mesmo influencia na morfologia e quantidade de produto cristalizado de uma solução.

Dessa forma, quanto mais ácido for o meio, maior será a complexação dos íons na matriz, maior a efetividade na acomodação dos íons dopantes e, portanto, haverá a formação de cristais menores que, preferencialmente, se organizarão de modo a ocupar um menor volume, como por exemplo, através do arranjo monoclínico presente na fase $SrAl_4O_7$, ao invés do cúbico presente na fase $Sr_3Al_2O_6$.

Aluminatos	**Fases Cristalográficas (%)**		
	$SrAl_2O_4$	**$SrAl_4O_7$**	**$Sr_3Al_2O_6$**
A (pH 0)	34,3	49,5	16,2
B (pH 3)	27,0	45,0	28,0
C (pH 4)	14,0	52,0	34,0

Quadro 1. Fases cristalográficas em % dos aluminatos.

3.4 Caracterização óptica

A onda eletromagnética quando em encontro com uma molécula, transfere sua energia a qual ao ser absorvida, promove-se, temporariamente, a um estado excitado. Essa energia de excitação é, em parte, convertida em energia cinética devido a colisão das moléculas excitadas com outras moléculas presente no meio, e/ou reemitida como fluorescência, em que a molécula em questão terá uma das possíveis quantidades discretas de energias descritas pela mecânica quântica, os níveis de energia.

A partir disso, a Figura 6 traz os espectros de excitação obtidos a partir dos aluminatos dopados, em que é possível observar inicialmente, uma pequena diferença quanto a intensidade de alguns picos, que podem ser justificados através dos defeitos proporcionados pela entrada dos íons do terra-rara na matriz.

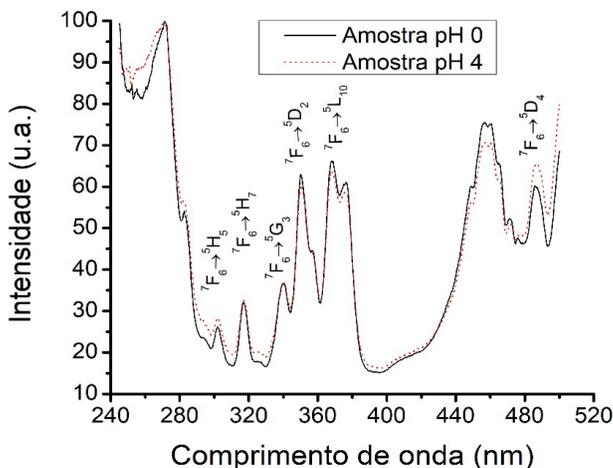



Figura 6. Espectros de excitação para os aluminatos dopados em pH 0 e pH 4. Comprimento de onda fixado em 550 nm.

Esses picos apresentados correspondem a transferência de energia não radioativa que, foi inicialmente absorvida pelos níveis de energia do terra-rara em uso, para o nível emissor principal, $^5D_4$. Vale lembrar que nem toda energia que é transferida para o nível emissor será emitida, já que, as linhas de emissão estão diretamente ligadas a simetria do material, que por sua vez, define se determinada transição será ou não permitida, e assim possível de ser visualizada através do espectro de emissão.

Dessa forma, conseguinte a excitação, a molécula emitirá a energia que lhe foi transferida proporcionando um retorno ao seu estado fundamental ou a um nível mais baixo de energia, a qual pôde ser constatado a partir da emissão de luz na região do visível, através do fenômeno denominado fluorescência. Essa transição de energia é descrita através dos espectros de emissão obtidos a partir dos aluminatos dopados em questão, Figura 7.

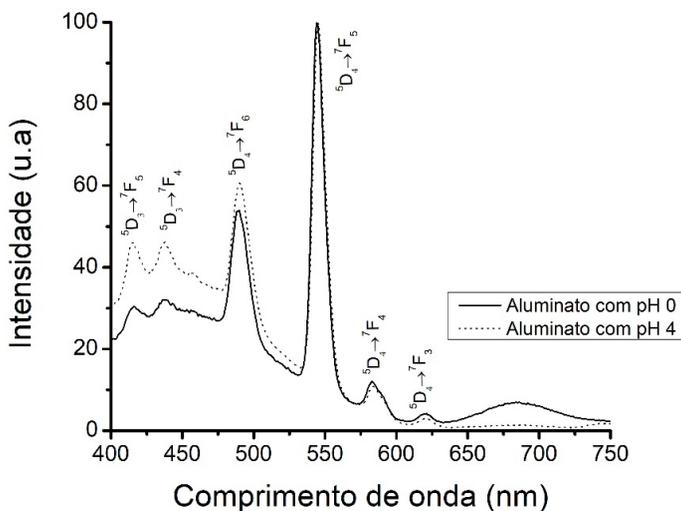



Figura 7. Espectros de emissão para os aluminatos dopados em pH 0 e 4.

Dentre todos os picos apresentados e identificados na Figura 7, nota-se que, para ambos os aluminatos, dois picos se mostraram bem intensos estando localizados na região próximo de 490,0 nm e em 545,0 nm, respectivamente, sendo este último o de maior intensidade.

Segundo Guedes, (2007), as possíveis transições do íon Tb^{3+}, tendo em vista, seu nível energético mais propicio à ocorrência de emissão, $^{5}D_{4}$, mostra que o pico presente em 490,0 nm corresponde a transição do $^{5}D_{4}$ para o $^{7}F_{6}$ com emissão da cor azul, enquanto o pico presente em 545,0 nm, de intensidade pronunciada, corresponde a transição do $^{5}D_{4}$ para o $^{7}F_{5}$, com emissão de cor verde, característica do íon térbio em seu estado de oxidação 3+.

4 I CONCLUSÃO

Este trabalho teve como principal objetivo obter aluminatos de estrôncio através da modificação de um método muito comum para o processo de polimerização, entretanto, inovador na literatura brasileira.

Partindo desse objetivo, levou-se em consideração a variável pH, em que três amostras foram preparadas dentre as quais, duas continham o terra-rara Térbio, utilizado como dopante durante a síntese. A partir dessas amostras, análises para estudo do material obtido foram realizadas. A análise térmica, mostrou comportamentos similares, para os precursores puro e dopados, em relação a perda de massa (TG) e aos processos endotérmicos e exotérmicos fornecidos pelo DTA.

Entretanto, observou-se que para o precursor com pH 0, a intensidade dos picos

endo e exotérmicos fornecidos pelo DTA, assim como os picos de perda em massa, foram muito mais intensos frente ao precursor com pH 4 e ao precursor puro, cujo pH é 3, inferindo a influência do pH no processo de obtenção do precursor do aluminato de estrôncio, principalmente, devido ao comportamento do polímero PVA usado na complexação dos íons incorporados na matriz.

Através da caracterização por difração de raios-x foi possível concluir que a metodologia empregada com a utilização de uma emulsão reversa, em que neste o PVA atua na incorporação dos íons na matriz foi satisfatória, uma vez que, se obteve um material polimórfico, porém, com baixa cristalinidade, com uma fase majoritária rica em estrôncio, $Sr_3Al_2O_6$, e com propriedades luminescentes.

A baixa cristalinidade e polimorfismo do material obtido pode estar relacionado à presença do íon térbio em seu estado de oxidação 3+ proporcionando um defeito de carga, desordem na estrutura cristalina e, consequentemente, o aparecimento de picos indefinidos nos difratogramas.

Quanto a análise óptica realizada para os aluminatos de estrôncio, notou-se que ele apresentou o fenômeno da luminescência, através da emissão de luz verde na região visível do espectro eletromagnético, este proveniente do íon térbio em seu estado de oxidação 3+.

Por fim, os resultados obtidos através desse trabalho nos impulsionam a continuar com a aplicação deste método, tendo em vista, o seu aperfeiçoamento. Diversos fatores poderão ser introduzidos e avaliados de modo a contribuir para melhorar as propriedades ópticas do material obtido e do rendimento da síntese.

REFERÊNCIAS

BINNEMANS, K. et al. **Recovery of rare earths from industrial waste residues: a concise review.** In: Proceedings of the 3rd international slag valorization symposium: the transition to sustainable materials management, 2013.

GUEDES, M.A. **Comportamento fotoluminescente dos ânions complexos tretrakis (β-dicetonatos) de íons terras raras – Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+} e Tm^{3+}.** Tese de Doutorado. São Paulo, USP, 2007.

MACIEL, A.P. et al. **Método sol-gel modificado para obtenção de alumina nano-encapsulada com terras raras.** Cerâmica, São-Carlos-SP, v.51, p.52-57, 2005.

MEDEIROS, A.M.L. **Síntese e caracterização de nanopartículas de Cr_2O_3 através do método sol-gel proteico.** 2001. 99 f. Dissertação (Mestrado em ciências dos materiais) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

MONTES, P.J.R. **Produção e caracterização de nano pós fosforescentes dopados com íons terras raras.** 2009. 135 f. Tese (Doutorado em física) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2009.

MONTES, P. J. R., VALERIO, M. E. G., AZEVEDO, G. DE M. **Radioluminescence and X-ray excited optical luminescence of $SrAl_2O_4$:Eu nanopowders.** Nucl. Instruments Methods Physical Res. Sect. B Beam Interact. with Materials Atoms, v. 266, p. 2923-2927, 2008.

STREK, W. P.; DERÉN, A.; BEDNARKIEWICZ, M.; ZAWADZKI, J. **Synthesis and luminescence properties of Eu^{+3} doped $LaAlO_3$ nanocrystals.** Journal Alloys & Compound, 300-301 (2000) 456-458.

TEIXEIRA, V.C. **Produção e caracterização de alumino silicatos luminescentes para aplicações industriais.** 2010. 91 f. Dissertação (Mestrado em ciências e engenharia de materiais) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2010.

TEIXEIRA, V. C., MONTES, P. J. R., VALERIO, M. E. G. **Structural and optical characterizations of $Ca_2Al_2SiO_7$:$Ce^{3+,}$ Mn^{2+} nanoparticles produced via a hybrid route.** Optical Materials (Amst), v.36, p. 1580-1590, 2014.

ZOCCAL, J.V.M. **Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO_2 pelo método do precursor polimérico.** 2010.111f. Dissertação (Mestrado em engenharia química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2010.

CAPÍTULO 10

ESTUDO DA ÁREA SUPERFICIAL DA PALIGORSKITA: REVISÃO

Data de aceite: 04/01/2021

Gilsiane Costa Spíndola
Instituto Federal do Piauí, Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Materiais- Campus Teresina Central
http://lattes.cnpq.br/8342491677877030

Érico Rodrigues Gomes
Instituto Federal do Piauí, Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Materiais- Campus Teresina Central
http://lattes.cnpq.br/7804518918824528

Gilvan Moreira da Paz
Instituto Federal do Piauí, Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Materiais- Campus Teresina Central
http://lattes.cnpq.br/2445265199339536

Jaciel Cleison Pereira dos Santos
Instituto Federal do Piauí, Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Materiais- Campus Teresina Central
http://lattes.cnpq.br/8217085090208882

Herivelton de Araujo Rodrigues
Instituto Federal do Piauí, Programa de Pós- Graduação em Engenharia de Materiais- Campus Teresina Central
http://lattes.cnpq.br/2582941392153338

RESUMO: A argila paligorskita, sob o enfoque de sua área superficial especifica (ASE), é de grande importância para pesquisa cientifica por possibilitar diversas aplicações industriais, dentre as quais destacam- se: fluídos para perfuração de poços petrolíferos, carreadores de fármacos, purificação de água, adsorventes de graxas, óleos e contaminantes de metais pesados, entre outros. A pesquisa consistiu em um levantamento bibliográfico de trabalhos científicos, como artigos e teses publicados entre 2002 e 2019 e fez-se uso de descritores e combinações de palavras como: *atapulgite surface área*, “aplicações da paligorskita”, “propriedades da atapulgita”. Foram encontrados 31 trabalhos científicos, sendo 20 artigos e 11 dissertações e teses. Os resultados abordam o uso dessa argila na síntese de novos materiais, bem como na composição de meios filtrantes de efluentes industrial ou doméstico, embalagens biodegradáveis, géis de PVA, etc. A paligorskita é bastante utilizada por ter uma estrutura com elevada área superficial (125 $m^2.g^{-1}$ a 250 $m^2.g^{-1}$), alta capacidade de sorção e considerável poder descorante. Sua estrutura morfológica fibrosa possibilita a associação com outras substâncias, favorecendo a obtenção de melhores resultados quando sua área superficial é explorada.

PALAVRAS-CHAVE: Paligorskita, área superficial, sorção, descorante.

STUDIES ON THE SURFACE AREA OF PALYGORSKITE: A REVIEW

ABSTRACT: The focus on the Specific Surface Area (SSA) of palygorskite clay is of great importance to scientific research for making many industrial applications possible, among them we highlight: fluids for oil well drilling, drug carriers, water purification, adsorbent of greases, oils and heavy metal contaminants, among others. The research consisted in a bibliographical review of

scientific woks such as papers and theses published between 2002 and 2019 and we made use of descriptors and word combinations such as: attapulgite surface area, palygorskite applications and attapulgite properties. A total of 31 scientific works were found, 20 papers and 11 theses and dissertations in total. The results approach the use of this clay in the synthesis of new materials as well as in the composition of domestic and industrial filtrating and effluent means, biodegradable packages, PVA gels etc. Palygorskite is much used because it has a structure with high surface area (125m^2.g^{-1} a 250 m^2.g^{-1}), high sorption capacity and considerable bleaching power. Its fibrous morphological structure makes association with other substances possible, favoring the achievement of best results when its surface area is exploited.
KEYWORDS: Palygorskite, Surface área, Sorption, Bleaching.

1 I INTRODUÇÃO

Os argilominerais são silicatos de extrema importância do ponto de vista ambiental, tecnológico e acadêmico. Dentre estes, a paligorskita se destaca por possuir uma estrutura peculiar com morfologia fibrosa e espaços ocos na forma de canais. A existência de microporos e canais na sua estrutura, bem como a forma alongada das partículas e a granulometria fina, conferem-na altas superfície específica e capacidade de sorção, despertando um grande interesse comercial para uma série de aplicações industriais. [15]

Estudos desenvolvidos com a paligorskita tem despertado atenção no mundo acadêmico e cientifico. Desde 1985 o Centro de Tecnologia Mineral - CETEM em parceria com o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), atual Agência Nacional de Mineração (ANM), desenvolve pesquisas com este bem mineral encontrado no município de Guadalupe, Piauí. Os estudos foram direcionados no intuito de certificarem o seu potencial como fluído de perfuração em poços petrolíferos e também como descorante de óleos vegetais e minerais, tendo apresentado resultados satisfatórios. [3]

Ocorre, quase que exclusivamente, em solos das zonas áridas e semi-áridas do mundo, sendo que no Brasil, as principais minas e jazidas estão localizados em Guadalupe-PI. [1]

As características que destacam a paligorskita estão relacionadas a: alta superfície específica (geralmente entre 125 m^2/g e 210 m^2/g); alta capacidade de sorção (sendo considerada “terra fuller”); considerável poder descorante; inércia química e; manutenção das propriedades tixotrópicas na presença de eletrólitos.

Quando colocada em água, a atapulgita (paligorskita) não expande como a bentonita, mas pode ser dispersa por agitação vigorosa, desfazendo os feixes de cristais. As suspensões estáveis resultam da sua macroestrutura, repleta de vazios, que aprisiona água e da grande área superficial disponível. Apresentam pouca substituição isomórfica geradora de carga, resultando em baixa carga superficial, diferentemente das bentonitas. Dessa forma, as propriedades reológicas de suas suspensões são mais dependentes da interação mecânica entre as longas ripas do que das forças eletrostáticas entre as

partículas, tornando-a um excelente agente de suspensão para uso em água salgada. [3]

Este mineral argiloso na sua forma *in natura* possui propriedades bastante favoráveis a serem exploradas. Porém, existem processos químicos e/ou tratamentos que melhoram a eficiência de suas propriedades. Geralmente, contêm materiais e minerais, tais como matéria orgânica, partículas de quartzo, mica, calcita, dolomita e impurezas nos canais estrutura. [6] Com base na literatura processos químicos mais utilizados para a limpeza e remoção de impurezas de sua estrutura, porém cada um favorecendo desempenhos funcionais específicos encontrados são: organofilização, pilarização e ativação ácida.

Assim, como bem asseguram Vazzoler *et al.*, [19] as argilas organofílicas são aquelas que contém moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais. Descrevem que a intercalação de espécies orgânicas em argilas é uma forma de se construir conjuntos inorgânico-orgânicos com microestruturas únicas que são controladas por interações hospedeiro-hóspede e hóspede-hóspede.

A pilarização, segundo definição da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), por meio de relatório técnico apresentado por Schoonheyth *et al.*, (1999) citado por Sartor & Azevedo (2014) é definida como o processo em que um composto lamelar é transformado em um material micro e/ou mesoporoso termicamente estável, sem destruição da estrutura lamelar durante o processo. [16]

A ativação ácida é um processo que usa ácidos fortes, como HCl e H_2SO_4 dissolvendo sais solúveis, reduzindo teores de ferro e alumínio na argila e removendo impurezas, como carbonatos. Para a limpeza desses canais é realizado o tratamento da argila, com a utilização de diferentes ácidos sob variadas temperaturas, resultando no aumento da área superficial da argila. [4]

As argilas modificadas são usadas em diversas aplicações tecnológicas, desde a formulação de tintas e graxas até a fabricação de sistemas de liberação controlada de fármacos [3]. Na figura 1 são apresentadas imagens ilustrativas das técnicas de ativação e as modificações sofridas pela estrutura da argila ao longo do tempo de ativação. A figura 1a mostra o processo de organofilização; em 1b, o processo de pilarização e na figura 1c, o processo de ativação ácida.

(a) (b)

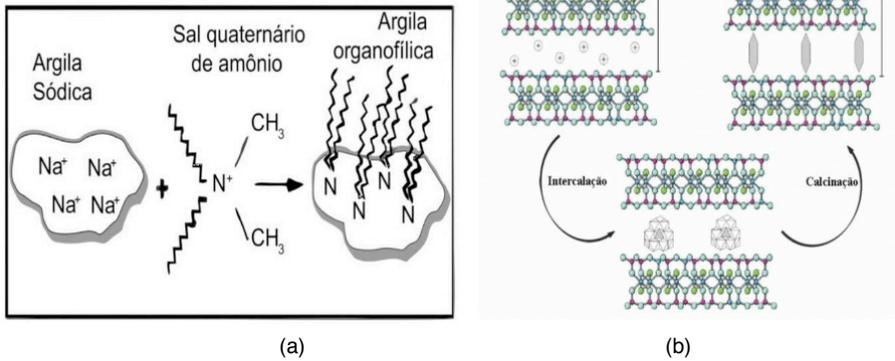



Figura 1- (a) Síntese da argila organofílica a partir da bentonita sódica. (b) Representação esquemática do processo de pilarização com polihidroxicátion de alumínio. Inicia com a troca iônica entre os cátions interlamelares da argila e o agente pilarizante, seguido de calcinação e formação dos pilares e da argila pilarizada, a qual é termicamente estável e apresenta porosidade (P) permanente. [8, 16]

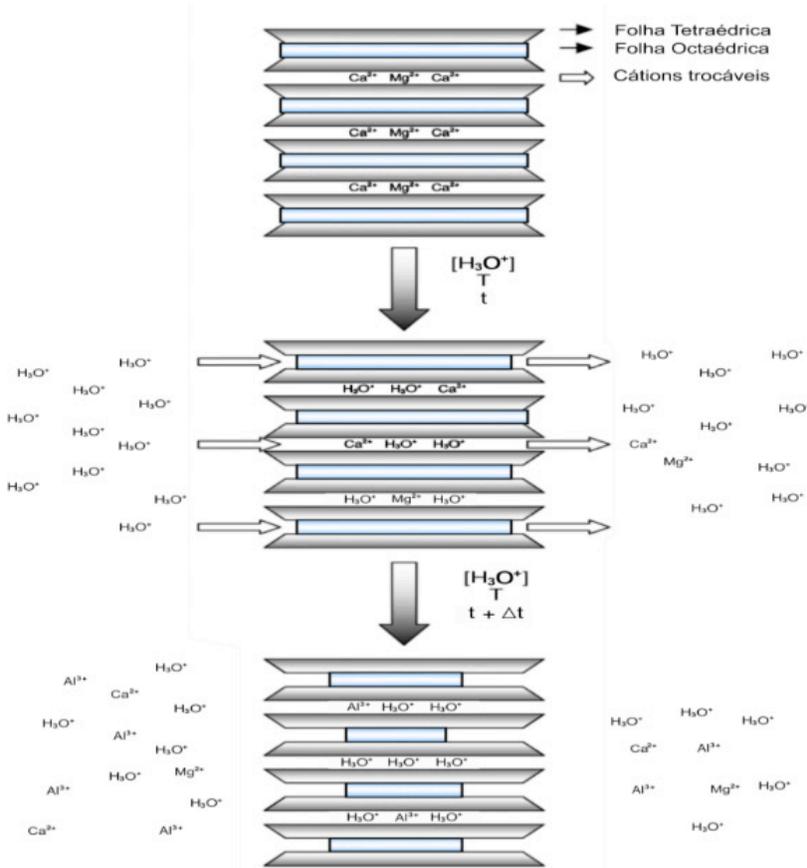



Figura 1c- Modificações estruturais na argila ácido-ativada. [12]

2 I MATERIAIS E MÉTODOS

Esta pesquisa consiste em uma revisão da literatura referente às aplicações da paligorskita, especificamente o uso de sua área superficial com funcionalidades especificas em diversas campos científicos.

A coleta de dados teve inicio em março de 2019. Fez-se uso de alguns sites de busca, plataformas cientificas e acadêmicas para criação de um acervo com artigos de publicações que datam desde 2002 à 2019, mostrando a evolução das pesquisas usando este argilomineral.

As plataformas usadas para banco de dados,foram: *scientific electronic library online (scielo), science directive,* através do portal da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) em parceria com o IFPI além do Google Acadêmico. Na busca foi feita uma combinação de descritores (ou palavras chaves), que direcionaram a pesquisa e também uma exploração complementar da temática com uso de combinações das línguas portuguesa e inglesa como: "propriedades área superficial", "*atapulgite surface área*", "aplicações da atapulgita", "propriedades da paligorskita".

Na primeira etapa foram encontrados 31 trabalhos acadêmicos, sendo 20 artigos e 11 dissertações e teses. Na etapa seguinte foi realizado um fichamento dos arquivos, seguido de leitura e seleção dos trabalhos baseado no objetivo do estudo em questão. E a partir de então, foram identificados os trabalhos acadêmicos mais recentes, do período de 2010 à 2019.

3 I RESULTADOS

Foram identificados os trabalhos acadêmicos que estudaram a área superficial especifica da paligorskita e a descrição do tipo de modificação química a que foram submetidas. Este recorte correspondeu 18 estudos (58%) dentre as publicações que submeteram a paligorskita a algum tratamento químico (Tabela 1).

Os trabalhos são voltados para a caracterização, composições químicas e mineralógicas; síntese de novos materiais que atendam problemas socioambientais; soluções simples e de baixo custo como na área estética e cosmetologia, assim como na área de saúde.

Artigo/título	Caracterização/ Tratamento Químico	Referência
Tratamento de efluentes industriais mediante argila organofílica e carvão ativado nuclear.	Organofilização	(WAELKENS, 2010) [11]
Caracterização da argila atapulgita natura e atapulgita tratada.	Ativação ácida/H_2SO_4	DOMINGOS et al., 2012

Caracterização mineralógica, morfológica e de superfície da atapulgita de Guadalupe-PI	Caracterização	AL et al., 2012
The Increase of Surface Area of a Brazilian Palygorskite Clay Activated with Sulfuric Acid Solutions Using a Factorial Design	Ativação ácida/H_2SO_4	(OLIVEIRA et al., 2013) [12]
The effect of natural and organophilic palygorskite on skin wound healing in rat	Organofilização	(LUCIANO et al., 2014) [9]
Facile fabrication of carbon/atapulgite composite for bleaching of palm oil	Carbono ativado associado à atapulgita	(TIAN et al., 2015) [14]
Avaliação da capacidade de adsorção da argila atapulgita *in natura* e organofílica na adsorção de óleos	Organofilização	BATISTA et al., 2015
Desenvolvimento de nanocompósitos de amido/Paligorskita modificada com íons de prata via casting continuo	Modificação com íons de prata (Ag+)	(YANG et al., 2019) [22]
O uso de argilas atapulgita como dopante no desenvolvimento de diafragmas poliméricos para aplicação na produção eletrolítica de cloro-soda	Dopagem (PAL) em diafragmas Poliméricos	(VILAR; LIRA, 2019) [15]
Estudo do aumento da escala de organofilização de palygorskita para posterior adsorção de agrotóxico	Organofilização	(ASSIS, 2019) [2]
Estudo de remoção de óleo emulsionado em efluentes sintéticos utilizando a argila atapulgita como adsorvente.	Organofilização	(BATISTA; SILVA; SOUSA, 2016) [4]
Caracterização de atapulgita visando aplicação para reforço de materiais poliméricos.	Ativação ácida com H_2SO_4	(COSTA, 2011) [5]
Síntese de argilas organofílicas e compósitos organocerâmicos aplicados à adsorção de orgânicos contaminantes.	Organofilização	(VAZZOLER, H.;VALENZUELA-DÍAZ, F.R; VAZZOLER, 2014). [19]
Caracterização e viabilidade do uso de hidrogéis compósitos Poli (álcool vinílico) / Atapulgita em sistemas de liberação de fármacos.	Ativação ácida com H_2SO_4	(SANTANA, 2012) [14]
Beneficiamento de paligorsquite de Figueiró de Campo por ativação ácida.	Ativação ácida com HCl	(MOURA; VELHO; ALVES, 2014) [10]
Aplicação de palygorskita na adsorção de glifosato em efluente aquoso.	Organofilização	(RODRIGUES, 2018) [13]
Estudo de ativação ácida da atapulgita do piauí para clarificação de óleo.	Ativação ácida	(GUEDES; BERTOLINO, 2013) [7]
Atapulgita do piauí como adsorvente para remoção de compostos polares em óleo mineral "queimado"	Ativação ácida (H_2SO_4)	(SILVA et al., 2011) [17]

Tabela 1 - Relação de trabalhos com Paligorskita modificada quimicamente

Um dos pontos norteadores desta pesquisa foi mostrar trabalhos que fizeram uso de tratamentos químicos na paligorskita para melhorar suas propriedades físicas e químicas,

potencializando suas mais variadas aplicações, uma vez que estes tratamentos tem a função de desobstruir os canais existentes na estrutura da argila, eliminando impurezas e matéria orgânica, elevando em até o dobro de sua área superficial, quando comparado com sua forma *in natura*. Fato identificado na Tabela 2, com base na literatura [4], na qual obteve- se um aumento de aproximadamente 171%.

AMOSTRA	ÁREA (m^2/g)
Paligorskita Natural	129,83
Paligorskita após tratamento ácido	221,81

Tabela 2 - BET da paligorskita natural e após o tratamento ácido

Observa-se nas 18 publicações selecionadas Tabela 1, dentre os 31 trabalhos encontrados, que nestas foram realizadas modificações químicas na área superficial da paligorskita com objetivo de aumentar seu desempenho. A modificação química aumenta o leque de aplicações tecnológicas, pois altera suas propriedades físico-químicas, resultando na mudança superficial e interlamelar. Existem basicamente três tipos de modificações químicas comumente reportadas: organofilização, que torna as superfícies das lamelas hidrofóbicas e a pilarização, onde o ajuste da distância internuclear é feito pela intercalação de cátions inorgânicos de diferentes tamanhos [15]. A ativação ácida também melhora o desempenho ao utilizar ácidos fortes para limpeza de canais e expandir área de superfície e poros destes filossilicatos. Dentre estas a pilarização é usada como técnica complementar de tratamentos químicos principais, como a organofilização.

4 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os argilominerais viabilizam para pesquisa cientifica um comportamento multifacetado, no que diz respeito às suas aplicações tecnológicas. A paligorskita com estrutura fibrosa, estrutura morfológica peculiar, propriedades variadas, material de fácil acesso, baixo custo e principalmente, área superficial considerável, variando entre 125 m²/g e 250 m²/g, formam um conjunto de fatores atrativos para pesquisas acadêmicas e cientificas.

As modificações químicas (organifilização, pilarização e ativação ácida) possibilitam a modificação da área superficial da paligorskita.

A organofilização favorece a limpeza dos sítios e /ou canais através da mudança das cargas superficiais especifica, positivo para negativo, substituindo cátions trocáveis nos espaços interlamelares, sendo caracterizada como substituição isomórfica.

A técnica de pilarização, além de aumentar área superficial da argila, favorece

também o distanciamento basal da área superficial.

Com a ativação ácida obtém-se uma matéria-prima com maior poder de adsorção como consequência do aumento de poros.

Estas modificações apresentam resultados significativos para aplicações em diversos fins tecnológicos como sorvente no controle de resíduos ambientais, carreadores de fármacos, filtradores de efluentes industriais e domésticos.

A evolução do resultado das pesquisas é visível a partir dos trabalhos aqui destacados, ao mostrar que a partir de 1985, os estudos pioneiros desenvolvidos pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), foram restritos ao seu desempenho quanto a sua aplicabilidade como fluído em perfuração de petróleo e descorantes de óleo. No entanto, observa-se o quão importante esta argila se tornou ao passar a ser o objeto de estudo de muitas pesquisas cientificas na busca por soluções de alguns problemas socioambientais. Destacam-se as aplicações como a função de adsorver efluentes domésticos e industriais ou funcionar como um material antibacteriano ao tratar-se da elaboração de embalagens ativas antimicrobianas que garantem a proteção do alimento contra patógenos, bem como no desenvolvimento de nanocompósitos submetendo-a modificação superficial pela adição de prata (Ag^{+}), configurando a conhecida dopagem de metais.

REFERÊNCIAS

[1] XAVIER, K. C. M. et al. **Caracterização mineralógica, morfológica e de superfície da atapulgita de Guadalupe-PI**. Holos, v. 5, p. 60-70, 2012.

[2] ASSIS, T. C.; BERTOLINO L. C.; RODRIGUES, P. V. **Estudo do aumento da escala de organofilização de palygorskita para posterior adsorção de agrotóxico**. In: ANAIS DA JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 27. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2019.

[3] LUZ, A. B.; BALTAR, C. A. M.; BALTAR, L. M.; OLIVEIRA, C. H.; BALTAR, L. M. **"Caracterização Mineralógica e Tecnológica de Atapulgitas do piauí"**. Em: Luz, A.B.; Baltar, C.A.M.; Oliveria, C.H.; Baltar, L.M. Insumos Minerais para Perfuração de Poços de Petróleo, 1 ed, capítulo 5, Rio de Janeiro, CETEM, 2003.

[4] RAMOS, Í. B. M. et al. **Estudo de remoção de óleo utilizando as argilas vermiculita e atapulgita organofilizada.** Instituto Brasileiro de Estudos Ambientais In: VII Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. Campina Grande/PB, p. 1–7, 2016.

[5] COSTA, A. C. S. DA. Caracterização de atapulgita visando aplicação para reforço de materiais poloméricos. 2011.

[6] DOMINGOS, L. G. et al. **Caracterização da argila atapulgita natural e atapulgita tratada.** In: 56º Congresso Brasileiro, Curitiba/PR, p. 2904–2909, 2012.

[7] GUEDES, F.S.; BERTOLINO, L. C. **Estudo de ativação ácida da atapulgita do Piauí para uso na clarificação de óleos**. In: Jornada do Programa de Capacitação Interna do CETEM, 3., Rio de Janeiro. Anais...Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013.

[8] LEITE, I. F.; RAPOSO, C. M. O.; SILVA, S. M. L. **Caracterização estrutural de argilas bentoníticas nacional e importada: antes e após o processo de organofilização para utilização como nanocargas.** Cerâmica, v. 54, n. 331, p. 303-308, 2008.

[9] SILVA, M. L. de G. da et al. **The effect of natural and organophilic palygorskite on skin wound healing in rats**. Braz. J. Pharm. Sci., São Paulo, v. 49, n. 4, p. 729-736, 2013.

[10] A. Moura et al. **Beneficiação de paligorsquite de Figueiró do Campo por ativação ácida**. In: IX Congresso Nacional de Geologia, v. 101, p. 817–820, Porto, 2014.

[11] OLIVEIRA, R. N. et al. **The increase of surface area of a Brazilian palygorskite clay activated with sulfuric acid solutions using a factorial design**. Materials Research, v. 16, n. 4, p. 924-928, 2013.

[12] PATRÍCIO, J.S. **Caracterização de argilas naturais e ativadas aplicadas na clarificação de óleo de soja**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, p. 83, 2013.

[13] RODRIGUES, P.V. **Aplicação de Palygorskita na Adsorção de Glifosato em Efluente Aquoso**. Trabalho de Conclusão de Curso. Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro; 2018.

[14] SANTANA, G. C. **Caracterização e viabilidade do uso de hidrogéis compósitos poli (álcool vinílico)/atapulgita em sistemas de liberação de fármaco**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, p. 78, 2012.

[15] SANTOS, K. A. DE O. **Obtenção de organovermiculitas utilizando tensoativos e microemulsões e suas aplicaçãoes na separação de isômeros do xileno.** Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química. Natal, RN,p. 150, 2014.

[16] SARTOR, L. R; AZEVEDO, A. C. de. **Pilarização de argilas e perspectivas de aplicação e de pesquisa agronômica e ambiental**. Cienc. Rural, Santa Maria, v. 44, n. 9, p. 1541-1548, 2014.

[17] SILVA, A. S. E. et al. **Atapulgita do Piauí como adsorvente para remoção de compostos polares em óleo mineral "queimado"**. In: 51° Congresso Brasileiro de Química, São Luís, MA, p. 20–21, 2011.

[18] TIAN, G. et al. **Facile fabrication of carbon/attapulgite composite for bleaching of palm oil**. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 50, p. 252-258, 2015.

[19] VAZZOLER, H.;VALENZUELA-DÍAZ, F.R; VAZZOLER, F. D. **Síntese de argilas organofílicas e compósitos organocerâmicos aplicados à adsorção de orgânicos contaminates**. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Cuiabá, MT, 2014.

[20] NUNES, R. A. et al. **O uso de argilas atapulgitas como dopante no desenvolvimento de diafragmas poliméricos para aplicação na produção eletrolítica de cloro–soda**. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 14, n. 2, 2019.

[21] WAELKENS, B. E., **Tratamento de efluentes industriais mediante a aplicação de argila organifílica e carvão ativado granular**. Dissertação de Mestrado Apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Hidráulica e Sanitária, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, SP, p. 116, 2010.

[22] YANG, J. et al. **Desenvolvimento de nanocompósitos de amido/palygorskita modificada com íons de prata via casting contínuo.** Carbohydrate Polymers**,** v. 6, n. 1, p. 5–10, 2019.

CAPÍTULO 11

USO DE PÓ DE ROCHAS SILICÁTICAS COMO FONTE DE NUTRIENTES PARA SOLOS DA AGRICULTURA: REVISÃO

Data de aceite: 04/01/2021
Data de submissão: 06/10/2020

Vanessa Ribeiro Castro
Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Piauí
Campus Teresina Central
Teresina - Piauí
http://lattes.cnpq.br/5322814897463558

Leandro Josuel da Costa Santos
Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Piauí
Campus Teresina Central
Teresina – Piauí
http://lattes.cnpq.br/9893092460153384

Érico Rodrigues Gomes
Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Piauí
Campus Teresina Central
Teresina - Piauí
http://lattes.cnpq.br/7804518918824528

RESUMO: Uma das atividades mais importantes para a economia brasileira é o agronegócio. Em 2019, o agro representou 21,4% do PIB do país (CEPEA, 2019). Os solos brasileiros, por serem pobres em nutrientes, exigem o uso de fertilizantes químicos. A demanda por fertilizantes não supre a produção nacional, portanto, faz-se necessário importação do produto. De acordo com dados do Departamento Nacional de Produção Nacional (2018), em 2015 o país investiu aproximadamente US$-FOB 2,16x$10^9$ com importação de potássio fertilizante. Diante de valores tão altos, existe uma busca por fontes alternativas para suprimento de nutrientes, como os remineralizadores de solo, estes regulamentados pelo MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento), por meio da Instrução Normativa N 5 e pela Lei nº 12.890 de 2013. Esta lei traz a definição de remineralizador como sendo um mineral que sofreu alteração de tamanho de suas partículas por meio de processos mecânicos, moagem por exemplo, e que ainda assim conseguem alterar o índice de fertilidade dos solos, cedendo micro e/ ou macronutrientes para as plantas, promovendo melhorias nas propriedades físicas e químicas do solo. Uma técnica muito utilizada para a obtenção de remineralizadores é conhecida como rochagem. Consiste em usar pó de rocha, aplicando-o no solo. Essa alternativa tem se mostrado satisfatória, fornecendo nutrientes necessários para as plantas. As pesquisas indicam que o uso de algumas rochas silicáticas são favoráveis quanto ao fornecimento de nutrientes para os solos. O objetivo desta revisão foi buscar na literatura, artigos que fundamentem o uso de rochas silicáticas como fonte de nutrientes para os solos agricultáveis, buscando entender sua utilização como remineralizadores. Obteve-se como resultado uma série de publicações da EMBRAPA, CETEM, CPRM, além de diversos artigos nas plataformas Scielo e Periódicos Capes, todos mostrando a importância desta utilização.

PALAVRAS-CHAVE: Fertilizantes, Remineralizantes, Rochas para Cultivos, Rochas de silicato.

ABSTRACT: One of the most valuable activities for the Brazilian economy is agribusiness. In 2019, it represented 21,4% of the country's GDP (CEPEA, 2019). Brazilian soils lack nutrients and require the use of chemical fertilizers. The demand for fertilizers is higher than the national production. Therefore, there is a need for the importation of such products. According to the National Department of National Production (2016), Brazil invested US$-FOB 2,16x109 in the importing of fertilizing potassium in 2015. Because of these high prices, alternatives for these nutrient supplements are under research. Soil remineralizing agents are a viable alternative. MAPA (Ministry of Agriculture, Livestock, and Supply) regulates these remineralizing agents in accord with the Brazilian normative N 5 and the law of number 12.890 from 2013. This law defines a remineralizing agent as a mineral that suffered alteration o n its particles' size through mechanical processes, that are still able to increase the level of fertility of the soil. Releasing macro and micronutrients to the plants and promoting improvements in the physical and chemical properties of the land. A very commonly used technique for remineralizing soil is known as Rocks for Crops. This alternative has been satisfactory in bringing nutrients to the ground. It consists of using rock powder applied directly to the soil. Ths alternative has been giving satisfactory results. Researches show that the use of silicate rocks has been successful. The objective of this revision is to search in literature articles that presented the use of silicate rocks as a source of nutrients to agricultural lands, with the intent of understanding its use as a remineralizing agent. The research showed a series of articles published by EMBRAPA, CETEM, CPRM, Scielo, and Capes periodicals. That showed the importance of utilizing such substances.
KEYWORDS: Fertilizers, Remineralizing agents, Rocks for Crops, Silicate rocks.

1 I INTRODUÇÃO

O agronegócio é uma das atividades mais importantes para a economia brasileira. Os solos brasileiros utilizados pela agricultura são pobres em nutrientes e por isso demandam, mais o uso intensivo de fertilizantes. A produção nacional de adubo não supre a demanda exigida. Segundo o Departamento Nacional de Produção Nacional (2018), atual Agência Nacional de Mineração, em 2015, o Brasil gastou cerca de US$-FOB $2,16x10^9$ com importação de potássio fertilizante. Os principais países fornecedores foram Canadá, Bielorrússia, Rússia e Alemanha. Então, o uso de fertilizantes químicos acarreta gastos altos para o país. Daí o interesse em buscar meios alternativos ao uso exclusivo destes fertilizantes, e um deles é a prática da rochagem.

Conforme Teixeira et al (2012), a rochagem é "uma prática de agricultura alternativa que ajuda a recuperar solos pobres e a renovar a fertilização de áreas de exploração agrícola por meio da incorporação de rochas moídas ao solo". Uma das percussoras dos estudos dessa técnica é a pesquisadora Suzi Huff Theodoro. Theodoro (2000), em suas pesquisas afirma que a rochagem prediz a busca da harmonia do ambiente, pois é uma alternativa que não tem em sua base produtos químicos, é apenas o pó de rocha natural, constituindo a base de uma nova forma de fertilização. Tal técnica será abordada neste estudo de revisão.

O uso de fontes alternativas de nutrientes para os solos agricultáveis é regulamentado pelo MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento). Há parâmetros e limitações que os materiais precisam atender, por exemplo, em relação às quantidades de K_2O, às concentrações de elementos potencialmente tóxicos etc. No caso do pó de rocha, é utilizado como remineralizador, que de acordo com a Lei nº 12.890 de 2013, é um mineral que sofreu alteração no tamanho de suas partículas por meio de processos mecânicos, moagem por exemplo, e que seja capaz de alterar o índice de fertilidade dos solos, cedendo micro e/ou macronutrientes para as plantas, e ainda altere positivamente as propriedades físicas e químicas do solo. (BRASIL, 2013).

2 | ROCHAS

A NBR 6502/1995 define “rocha” como um material sólido constituído por um ou mais minerais, podendo ser de um mineral ou vários, que apresentam determinadas características mecânicas e físicas comuns para cada tipo, sendo classificadas quanto a sua origem. Elas podem ser ígneas, quando se originam da solidificação do magma; metamórficas, quando são originadas da transformação sofrida por rochas preexistentes, originando novos minerais e texturas, sob a ação de processos endógenos e; sedimentares, quando são formadas pela cimentação de detritos de outras rochas, precipitação química ou atividade bioquímica ou orgânica. (BRASIL, 1995).

A NBR 6502/1995 denomina a rocha ígnea como aquela originária do resfriamento do magma e as classifica de acordo com a profundidade em que foram formadas, e de acordo com esta profundidade, as rochas ígneas apresentam texturas diferentes e características. Essa textura corresponde ao tamanho e arranjo dos minerais da rocha formada. As plutônicas são aquelas em que o magma se resfriou a grandes profundidades e sua textura varia de grossa a média. Exemplos de rochas plutônicas são o gabro e o sienito. Há também as ígneas extrusivas ou vulcânicas, que são formadas quando há extravasamento do magma na superfície. Exemplos delas são o basalto e o tufo. Tem-se ainda as hipoabissais, rochas magmáticas formadas em profundidade média entre as plutônicas e vulcânicas. Nessa classificação tem-se o diabásio, por exemplo (BRASIL, 1995).

3 | AGRICULTURA

De acordo com o contexto histórico, segundo Da Conceição e Da Conceição (2014), a evolução da agricultura abrasileira aconteceu no período de 1960 até 1980. O crescimento se deu principalmente pela modernização do setor agrícola. Investimentos no crédito rural, por exemplo, foi imprescindível para que isso acontecesse, visto que tal atitude visou a aquisição de máquinas modernas e a substituição de parte das importações. Instituições

de ensino, de pesquisa e de extensão rural foram criadas nas instâncias federal e estadual. Exemplo disso é a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), criada em 1973 e que até hoje muito contribui para que o setor agrícola cresça no país.

A agricultura no Brasil era altamente regulada. A abertura comercial do começo dos anos 1990 e a diminuição dos controles sobre a produção e a exportação de produtos agrícolas foram cruciais para a revolução no agronegócio (VIEIRA FILHO; FISHLOW, 2017).

No período de 1988 a 2010 ocorreu aumento significativo no consumo de fertilizantes no Brasil. Comparando-se os dados de 1988 a 2010, verifica-se que a evolução do consumo total de fertilizantes foi de 151% enquanto que o aumento no consumo dos nutrientes na agricultura aumentou 172% no mesmo período (CUNHA; CASARIN; PROCHNOW, 2011).

A dinâmica de nutrientes nas plantas varia em função da espécie, idade, condições edafoclimáticas e práticas de manejo adotadas (MARQUES et al., 2018). As plantas retiram do solo os nutrientes necessários para seu desenvolvimento. São os macro e micronutrientes. De acordo com CHAVES (2010), as plantas são seres vivos e por isso necessitam de alguns elementos químicos para viver, merecendo destaque o nitrogênio, o fósforo e o potássio, pois são essenciais para a manutenção de suas vidas. Elementos como cálcio e magnésio também são necessários em grande quantidade. Estes elementos que as plantas precisam em maior quantidade, são denominados como macronutrientes. Já os elementos como o zinco, ferro, manganês, boro, molibdênio e cloro são necessários em menores quantidades, portanto são chamados de micronutrientes. Vale destacar que o cálcio, o magnésio e o enxofre também atuam como agentes corretivos de solo.

Além dos citados anteriormente, outros micronutrientes que podem ser considerados são: B, Cu, Fe, Mn, Co, Ni, Se, e Si – embora necessários para o desenvolvimento das plantas, precisam estar disponíveis, mas não necessitam de teores muito elevados, pois a absorção de quantidades relativamente pequenas (miligramas a microgramas) já é suficiente para o desempenho de atividades metabólicas específicas das plantas. A presença dos micronutrientes nos remineralizadores de solos é desejável, mas não obrigatória, pela atual legislação do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA (IN 05/2016; Brasil, (2016).

4 | FERTILIZANTES

No Brasil, a fiscalização, comercialização e inspeção de fertilizantes é regida pela Lei nº 12.890 de 2013. De acordo com a referida lei, fertilizante é um material orgânico ou mineral capaz de fornecer nutrientes vegetais. E todos aqueles que produzem e/ou comercializam o produto devem ter registro no MAPA (BRASIL, 2013).

Segundo a Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA, 2018), a exportação de fertilizantes e formulações NPK em 2015 eram da ordem de 526.173 toneladas, em 2016, 549.444 toneladas, e em 2017, 331.629, apresentando uma queda no último ano. No

mesmo período, o Brasil importou fertilizantes intermediários em quantidade bem superior. No ano de 2015 foram 21.087.299 de toneladas, em 2016, 24.481.089 toneladas e em 2017, 26.305.488 toneladas. Sendo possível observar a quantidade crescente de fertilizante importado. E se for comparar a quantidade trazida de outros países com a quantidade que mandamos para o mercado externo, nota-se a grande diferença nas quantidades. Visto tudo isso, é possível ver que o Brasil é muito dependente da importação, gasta muito com a compra de fertilizantes e produz uma quantidade muito menor, se comparada a quantidade que importa.

5 | FONTES ALTERNATIVAS – ROCHAGEM

Theodoro et al. (2012), afirmam que a alternativa da rochagem abre as portas para a prática da agricultura sustentável, pois substitui o uso dos fertilizantes industrializados. Além do alto custo, os fertilizantes ainda causam problemas ambientais, como a eutrofização das águas e o acúmulo de componentes nitrosos na atmosfera. Os autores resumem a técnica como "a tecnologia, que prevê a adição de rochas moídas, que contenham uma ampla variedade de agrominerais, para melhorar os índices de fertilidade dos solos." A tecnologia é uma boa alternativa para livrar-se da dependência total dos fertilizantes. Porém, há um impasse no uso do pó de rocha, os nutrientes são liberados de forma mais lenta, através do intemperismo.

Grecco et al. (2016) informam que o baixo custo de beneficiamento e a demanda por fontes alternativas de fertilizantes favorecem a prática do uso de rochas moídas aplicadas ao solo. Porém os estudos são ainda limitados, pois não há muitas pesquisas na área e não dá de saber ao certo o tempo de liberação dos nutrientes, visto que cada rocha reage de um modo quanto ao intemperismo, influenciando assim a liberação dos nutrientes.

Segundo Pillon (2016), o Brasil é sustentado pela agricultura. "Em 2015, segundo dados do IBGE, enquanto o agro experimentou 1,8% de crescimento, todos os demais segmentos encolheram". O país gasta muito com a importação de fertilizantes, logo a busca por fontes alternativas se torna ainda mais importante, pois possibilitaria a redução de tantos gastos com a importação.

Dos Santos et al. (2016) realizaram satisfatória pesquisa sobre a aplicação de pó de rocha juntamente com húmus para a nutrição de milho. Uma das vantagens vistas pelos pesquisadores é o efeito cumulativo dos remineralizadores no solo, pois estes não são lixiviados, visto que a liberação dos nutrientes é mais demorada se comparando a velocidade de liberação dos fertilizantes químicos. Mas apesar de ser uma vantagem, é também uma desvantagem, pois torna o processo mais demorado e exigindo maior quantidade de material sobreposto no solo. No estudo realizado, o pó do sienito foi utilizado como agente remineralizador e as substâncias húmicas do próprio solo, denominadas como "bioestimulantes de crescimento vegetal". O sienito apresentou teor de K_2O superior

a 10%, sendo então considerada uma rocha ultrapotássica. O uso associado provocou maior absorção de nutrientes pelas plantas, maior exsudação de ácidos orgânicos e o tratamento com ácido húmico fez com que os teores de K^+ fossem maiores.

Os solos brasileiros são pobres e dependem muito do uso de fertilizantes químicos, o que causa certa dependência e muitos gastos. Surge então a busca por fontes alternativas e a prática da rochagem se apresenta como um caminho. Inclusive, mais um exemplo é ouso da biotita xisto, quando foi verificado o seu uso para a disponibilização de potássio para o solo. O experimento foi realizado na Embrapa Cerrados (Platina - DF) durante um período de sete meses, aplicado sobre um latossolo vermelho amarelo argiloso. O pó de rocha foi aplicado nas dosagens equivalentes a 0, 50, 100, 150, e 300 mg/Kg de Potássio. O experimento corrigiu a acidez do solo, e buscou elevar a saturação por bases (V%) a 60%. Foi realizada incubação com o solo e ao final do estudo verificou-se ganhos com o uso do pó de biotita xisto quando comparado com os tratamentos que omitiram o uso de potássio, calagem e micronutrientes, sendo então possível afirmar que há possibilidade do uso da rochagem na agricultura, ressaltando que deve ser um método complementar, ou seja, seu uso não permite que a aplicação substitua o uso dos fertilizantes. (HURTADO, 2012)

Há algumas pesquisas relacionadas à rochagem, apesar de a técnica ainda não ser muito utilizada na prática da agricultura. Batista et al. (2016), estudaram sobre a utilização de pó de rochas silicáticas, o basalto, que é uma rocha vulcânica básica. Para o estudo, utilizou-se latossolo vermelho amarelo e a cultura de soja seguida de sorgo, na região do sudoeste goiano. O pó de rocha basáltica foi aplicado ao solo em quantidade aleatória, utilizando amostras com e sem a adição de calcário. Nas amostras com a presença de calcário, houve diferença com aumento nos teores de potássio, comparando com as amostragens sem calcário. Além disso, os valores de pH também se mostraram superiores. Já a correção do pH do solo se mostrou inferior quando comparadas com experimentos sem o adicional de calcário. Com isso, foi possível concluir que o uso do pó de basalto se mostra como alternativa ao uso de fertilizantes químicos e ratificou os melhores resultados em relação a neutralização da acidez do solo.

6 | REMINERALIZADOR

A Lei nº 12.890 de 2013 alterou alguns termos da Lei nº 6.894 de 1980, incluindo os remineralizadores como categoria de insumo agrícola. Então, conforme a Lei nº 12.980:

> remineralizador, o material de origem mineral que tenha sofrido apenas redução e classificação de tamanho por processos mecânicos e que altere os índices de fertilidade do solo por meio da adição de macro e micronutrientes para as plantas, bem como promova a melhoria das propriedades físicas ou físico-químicas ou da atividade biológica do solo. (BRASIL, 2013)

Neste sentido, tendo em vista o que estabelece a alteração de alguns termos da Lei nº 6.894, pela Lei nº 12.890, fica evidente que a normatização a respeito dos remineralizadores permanecem o mesmo em ambas as leis, sendo que a rocha utilizada como remineralizador deve possuir minerais ricos em nutrientes necessários para melhorar as propriedades do solo. E a rocha deve sofrer apenas redução no tamanho de suas partículas sem alterar suas propriedades.

A Instrução Normativa nº 5 do MAPA (2017), define garantias mínimas que os remineralizadores devem apresentar. Por exemplo, o teor de óxido de potássio (K_2O), deve ser igual ou superior a 1%; soma de bases (CaO, MgO, K_2O), deve ser igual ou superior a 9% (nove por cento) em peso/peso. Há também restrições: se o teor de SiO_2 livre for maior que 25%, a produção, importação e comercialização no país ficam proibidas. O percentual de SiO_2 não pode ser biodisponibilizado em um número superior a 25%. Outra limitação imposta pela norma é relacionada a quantidade de elementos potencialmente tóxicos. Os limites estão indicados na Tabela 1.

Elemento	Quantidade admitida (ppm)
Arsênio (As)	15
Cádmio (Cd)	10
Mercúrio (Hg)	0,1
Chumbo (Pb)	200

Tabela 1: Limites para os elementos potencialmente tóxicos.

Fonte: MAPA, IN nº 5

A CPRM – Serviço Geológico do Brasil e a EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, têm participação significativa nos estudos sobre remineralizadores de solo. A primeira estuda sobre o potencial das rochas como fonte de nutrientes, enquanto a segunda, sobre os solos, plantas e nutrientes. A CPRM foca nos estudos sobre rochagem, visando, principalmente os descartes das rochas utilizadas na mineração, visando reduzir a quantidade de rejeitos, danos ambientais e abrir portas para investimentos em novos produtos. Exemplos das pesquisas realizadas pelo Serviço Geológico do Brasil foram os estudos do Complexo Vulcânico Apoteri, Roraima, com as rochas alcalinas de Campos Novos e o gabro de Avanavero, entre outras rochas. Destacaram-se as rochas basálticas com grande potencial de disponibilização de Ca e Mg e soma de bases adequada. A região de Roraima, apesar de apresentar grande potencial para remineralização de solos, exibe certa restrição, pois grande parte do território consiste em áreas indígenas. (BERGMANN, 2016)

A rochagem se constitui em uma técnica denominada de remineralização do solo, que consiste na aplicação de rochas moídas ao solo, especificamente as de origem silicáticas multinutrientes (PEROZINI et al., 2019). Diversos estudos demonstraram resultados positivos do uso de pó de rocha como remineralizadores de solo, onde uma única aplicação pode ser eficaz por até quatro ou cinco anos (MACHADO et al., 2016);

A nutrição adequada para a planta via adubação tem efeito inegável, assim, estudos sobre as influências do uso de pó de rochas na agricultura, possuem grande importância para a ampliação do uso de subprodutos da indústria de mineração (ALOVISI et al., 2020). Segundo Beneduzzi (2011), o pó de rocha é diferente dos adubos químicos por não ser facilmente solubilizado o que pode dificultar a ação da lixiviação. Os nutrientes são liberados vagarosamente na solução do solo após algum tempo de aplicação. Considera-se que a técnica de rochagem é uma alternativa viável para o agronegócio, pois reduz custos e diminui a dependência brasileira de fontes externas de fertilizantes. Outras vantagens do uso de pó de rochas como fertilizante dos solos, são a ampla distribuição de rochas vulcânicas na crosta terrestre (GILL, 2010), podendo ser utilizado como minerado (*in natura*) e não necessitando de processamento químico (SILVA et al., 2013).

7 | ROCHAS SILICÁTICAS E SEU EMPREGO NA ROCHAGEM

A forma de fertilização mais usual na agricultura moderna é por meio de fontes industrializadas de nutrientes que são basicamente fertilizantes solúveis como o NPK (mistura de diferentes concentrações de nitrogênio, fósforo e potássio), além de outros micronutrientes específicos para cada tipo de solo e cultura. Esta adubação tem como principal vantagem a rápida disponibilização de nutrientes para as plantas e possibilitou a produção agrícola em solos tropicais profundos e muito pobres em nutrientes, especialmente a partir da década de 1970 (TOSCANI; CAMPOS, 2017).

Desta maneira, outras técnicas de adubação devem ser testadas e utilizadas. A técnica da rochagem é baseada na utilização de rochas e ou minerais como fornecedores dos nutrientes necessários para as plantas (LEONARDOS et al., 1976). Para esse tipo de fertilização é essencial combinar a mineralogia e geoquímica da rocha selecionada com as exigências do solo e das plantas (SOUZA, 2014).

Segundo pesquisas, o pó de basalto possui ampla faixa de composição mineralógica e ampla distribuição geograficamente, sendo o mais promissor para a agricultura. Silveira (2016) reforça essa afirmação quando enfatiza ainda que as rochas silicáticas envolvem rochas de composição mineralógica complexa, consequentemente, existe maior probabilidade de disponibilizar uma grande variedade de nutrientes uma vez que podem destacar os basaltos.

Melo et al. (2012) afirmam que doses de basalto atuam na neutralização da acidez potencial bem como aumenta teores de Zn, Fe e Cu com o tempo de incubação,

sendo o aumento relativamente baixo de Ca e Mg. Barak et al. (1983) utilizaram pós de basalto e tufos para aumentar a quantidade de ferro disponível. Importantes inferências estão relacionadas com a rápida disponibilização do ferro nas bordas dos minerais para as plantas, entretanto devido à oxidação e ou interação com carbonatos, a efetividade é diminuída, sendo necessária aplicação de maiores proporções do material.

Da Silva et al. (2017), destacam que a associação dos pós de rocha com materiais orgânicos que favoreçam a atividade biológica, pode influenciar no processo de alteração dos minerais, contudo é pouco o conhecimento da influência dos materiais sobre a dissolução das rochas moídas com o pó de rocha de basalto.

O uso de pó de rocha basalto puro ou associado, apresenta ação equivalente no desenvolvimento das plantas, no entanto ainda são poucos os estudos sobre o uso de pó de rocha basalto na agricultura, utilizado na forma pura e/ou associado com fontes orgânicas de nutrientes, assim há uma necessidade de ampliação das pesquisas nesta temática (WRITZL et al., 2019).

As pesquisas apontam resultados positivos para o uso de pó de rocha como remineralizadores de solo, tanto que há no mercado produtos registrados pelo MAPA, ou seja, produtos que atendam às exigências da IN nº 5 e são comercializados. Desses produtos, um dos mais conhecidos no mercado, utiliza pó de basalto.

8 | CONCLUSÃO

A literatura indica que apesar da lenta liberação de nutrientes, os remineralizadores de solo de mostram rentáveis, tanto por apresentarem baixo custo de produção, visto que a técnica de rochagem consistem em moer as rochas, pulverizando-as, como por cederem quantidades significativas de nutrientes para o solo e não sofrerem lixiviação como os fertilizantes químicos sofrem.

Outro ponto a se destacar quanto ao uso de pó de rocha é o fato de ser um material totalmente natural, um material que não agride o meio ambiente.

Os remineralizadores se mostram também como uma solução para a destinação dos finos produzidos por britadeiras que utilizam como matéria prima rochas da família gabro-basalto. O processo de produção de brita gera grande quantidade de pó. Estes finos nem sempre são utilizados e ou descartados de forma ambientalmente adequada, gerando um problema de acumulação. Então com a opção de utilizar o pó de rocha como fonte alternativa de nutrientes para os solos, tem-se nisso uma forma de resolver um importante passivo ambiental existente nas pedreiras. Amparado pelas pesquisas, é possível identificar a importância das rochas silicáticas nesse novo cenário da agricultura.

REFERÊNCIAS

ALOVISI, A. A.; LUZ, R. A.; ALOVISI, A. M. T.; TOKURA, L. K.; GOMES, C. F.; CASSOL, C. J. **Silicatagem no solo e na produtividade da cultura do milho**. Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental, v. 9, n. 0, p. 933–950, 29 maio 2020.

ANDA – Associação Nacional para a Difusão de Adubos. **Estatística Indicadores**. Disponível em: < http://anda.org.br/estatisticas/>. Acessado em 23 de outubro de 2018.

BARAK P.; CHEN Y.; SINGER A. **Ground basalt and tuff as iron fertilizer for calcareous soils.** Plant Soil, 1983. 73:155-158.

BATISTA, Nayra Thaís Ferreira; et al**. Atributos químicos de um latossolo vermelho amarelo sob cultivo de soja e sorgo submetido ao uso de basalto moído**. In: III Congresso Brasileiro De Rochagem, 2016, Pelotas. Anais p 240-247. Pelotas: Embrapa Clima Temperado; Brasília: Embrapa Cerrados; Assis: Triunfal Gráfica e Editora, 2016. 455 p.: il.

BERGMANN, Magda**; Remineralizadores No Brasil**: O Trabalho Da CPRM – Serviço Geológico Do Brasil. In: III Congresso Brasileiro De Rochagem, 2016, Pelotas. Anais p 71-89. Pelotas: Embrapa Clima Temperado; Brasília: Embrapa Cerrados; Assis: Triunfal Gráfica e Editora, 2016. 455 p.: il.

BENEDUZZI, E. B. Rochagem: **Agregação das rochas como alternativa sustentável para a fertilização e adubação de solos.** Trabalho de conclusão de curso de Geologia. Instituto de Geociencias. Porto Alegre, RS, 2011. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/55696/000858721.pdf> Acessado em: 25 de setembro de 2020.

BRASIL. **Sumário Mineral - Departamento Nacional de Produção Mineral/**Coordenadores Thiers Muniz Lima, Carlos Augusto Ramos Neves Brasília: DNPM, 2018. 131 p.: il.; 29 cm. 2018.

BRASIL. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6502. **Rochas e Solos**. Rio de Janeiro. 1995.

BRASIL. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6484: **Solo - Sondagens de simples reconhecimentos com SPT - Método de ensaio**. Rio de Janeiro, 2001.

BRASIL. **Lei nº 12.890**, de 10 de dezembro de 2013. Altera a Lei no 6.894, de 16 de dezembro de 1980, para incluir os remineralizadores como uma categoria de insumo destinado à agricultura, e dá outras providências. Brasília, 10 de dezembro de 2013.

BRASIL. **Lei nº 6894**, de 16 de dezembro de 1980. Dispõe sobre a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes ou biofertilizantes, remineralizadores e substratos para plantas, destinados à agricultura, e dá outras providências. Brasília, em 16 de dezembro de 1980.

BRASIL. **Lei nº 12.890**, de 10 de dezembro de 2013. Altera a Lei no 6.894, de 16 de dezembro de 1980, para incluir os remineralizadores como uma categoria de insumo destinado à agricultura, e dá outras providências. Brasília, 10 de dezembro de 2013.

Brasil. MAPA IN 06/2016. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa SDA N.° 06 de 10 de março de 2016**. Altera a instrução normativa 53/2013. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 14 de março de 2016. Secção 1, p.11-13.

CEPEA - Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. PIB-AGRO/CEPEA: **PIB do agronegócio encerra 2019 com alta de 3,81%**. Disponível em: <https://www.cepea.esalq.usp.br/br/releases/pib-agro-cepea-pib-do-agronegocio-encerra-2019-com-alta-de381.aspx#:~:text=Cepea%2C%209%2F03%2F2020,4% 25%20do%20PIB%20brasileiro%20total.

CHAVES, Arthur Pinto. **Rotas tecnológicas convencionais e alternativas para a obtenção de fertilizantes**. In: CASTILHOS, Z.C.; LUZ, A. B.; FERNANDES, F.R.C.(Orgs.). Agrominerais para o Brasil. Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. Cap. 3, p. 45-60.

CUNHA, J. F; CASARIN, V; PROCHNOW, L. I**. Balanço de nutrientes na agricultura brasileira no período de 1988 a 2020**. International Plant Nutrition Institute-IPNI. 2011. P. 28.

DA CONCEIÇÃO, Cristina Peres R.; DA CONCEIÇÃO, Pedro Henrique Zuchi. **Agricultura: evolução e importância para a balança comercial brasileira**. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. Brasília: Rio de Janeiro: Ipea, 2014.

DA SILVA, V.A; DA SILVA, L.E.S.F.; DA SILVA, A.J.N. et al. Solubility curve of rock powder inoculated with microorganisms in the production of biofertilizers. **Agriculture and Natural Resources**, v.51, p.142-147, 2017.

DOS SANTOS, Luiz Fernando; et al. **Nutrição de milho após adição de sienito e substâncias húmicas**. In: III Congresso Brasileiro De Rochagem, 2016, Pelotas. Anais p 427-434. Pelotas: Embrapa Clima Temperado; Brasília: Embrapa Cerrados; Assis: Triunfal Gráfica e Editora, 2016. 455 p.: il.

GRECCO, Matheus Farias; et al. **Dinâmica de liberação de nutrientes em colunas de lixiviação a partir de rocha vulcânica hidrotermalizada, rincão dos francos, Bagé/RS**. In: III CONGRESSO BRASILEIRO DE ROCHAGEM, 2016, Pelotas. Anais p 173-178. Pelotas: Embrapa Clima Temperado; Brasília: Embrapa Cerrados; Assis: Triunfal Gráfica e Editora, 2016. 455 p.: il.

GILL, R. **Igneous Rocks and Processes: A Practical Guide**, 1 ed., 2010.

HURTADO, Sandro Manuel Carmelino et al. **Avaliação de uma Rocha Silicática como Fonte de Potássio**. In: FERTBIO, 9., 2012, Maceió. Anais do FERTBIO. Maceió: SBCS, 2012.

LEONARDOS, O.H.; FYFE, W.S.; KRONBERG, B.I. **Rochagem: O método de aumento da fertilidade em solos lixiviados e arenosos**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 29, 1976. Belo Horizonte. 1976, p. 137-145.

MACHADO, R. V.; ANDRADE, F. V.; PASSOS, R. R.; RIBEIRO, R. C. D. C.; MENDONÇA, E. S.; MESQUITA, L. F. **Characterization of ornamental rock residue and potassium liberation via organic acid application**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, 40. 1-13, 2016. http://dx.doi.org/10.1590/18069657rbcs20150153.

MARQUES, L. F; SOUTO, J. S; CAVALCANTE, L. F; MESQUITA, E. F; NASCIMENTO, J. A. M. **Composição mineral e redistribuição de nutrientes em plantas de gravioleira.** Pesquisa Agropecuária Pernambucana, v. 23, n. 1, p. 5, 7 dez. 2018.

MELO V.F.; UCHÔA S.C.P.; DIAS F.O.; BARBOSA G.F. **Doses de basalto moído nas propriedades químicas de um Latossolo Amarelo distrófico da savana de Roraima**, 2012. Acta Amazônica. vol. 42. p. 471 – 476. 2012.

PEROZINI, A. C.; ALMEIDA JUNIOR, J. J.; SMILJANIC, K. B. A.; MATOS, F. S. A.; OLIVEIRA, S. M. A.; CAMARGO, H. A. **Avaliação das características agronômicas da cana-de-açúcar tratada com doses crescentes do condicionador pó de rocha de origem "Basalto Gabro**. II Colóquio Estadual de Pesquisa Multidisciplinar, IV Congresso Nacional de Pesquisa Multidisciplinar. p. 6, 2019.

PILLON, Clenio Nailto. **Dos pós de rocha aos remineralizadores: passado, presente e desafio**s. In: III Congresso Brasileiro De Rochagem, 2016, Pelotas. Anais p 15-22. Pelotas: Embrapa Clima Temperado; Brasília: Embrapa Cerrados; Assis: Triunfal Gráfica e Editora, 2016. 455 p.: il.

SILVA, A. D. A.; SAMPAIO, J. A.; LUZ, A. B. D.; FRANÇA, S. C.; RONCONI, C. M. **Modeling controlled potassium release from phlogopite in solution: exploring the viability of 112 using crushed phlogopitite rock as an alternative potassium source in Brazilian soil.** J. Braz. Chem Soc. 24, 1366-1372, 2013. http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20130173.

SILVEIRA, R. T. G. DA. **Uso de rochagem pela mistura de pó de basalto e rocha fosfatada como fertilizante natural de solos tropicais lixiviados**. Brasília, 2016. p. 16. 1 abr. 2016. Tese (Doutorado em Geociências). Instituto de Geociências, Universidade de Brasília.

SOUZA, F.N.S. **O potencial de agrominerais silicáticas como fonte de nutrientes na agricultura tropical**. Brasília, 2014. 144 p. Tese (Doutorado em Geociências). Instituto de Geociências, Universidade de Brasília.

TEIXEIRA, A.M.S. et al. **Avaliação da rocha Fonolito como fertilizante alternativo de potássio**. Holos, Rio Grande do Norte, v.5, n.28, p. 21-33, 2012.

THEODORO, S. C. H.; TCHOUANKOUE, J. P.; GONCALVES, A. O.; LEONARDOS, O. H.; HARPER, J. **A Importância de uma Rede Tecnológica de Rochagem para a Sustentabilidade em Países Tropicais**. Revista Brasileira de Geografia Física, v. 5, p. 1390-1407, 2012.

TOSCANI, R. G. DA S.; CAMPOS, J. E. G. **Uso de pó de basalto e rocha fosfatada como remineralizadores em solos intensamente intemperizados.**, São Paulo, UNESP, Geociências, v. 36, n. 2, p. 259 – 274, 2017

VIEIRA FILHO, J. E. R.; FISHLOW, A. **Agricultura e indústria no Brasil_inovação e competitividade**. – Brasília: Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada – ipea 2017. 305 p. Ipea, 2017.

WRITZL, T. C.; CANEPELLE, E.; STEIN, J. E. S.; KERKHOFF, J. T.; STEFFLER, A. D.; SILVA, D. W.; REDI, M. Produção de milho pipoca com uso do pó de rocha de basalto associado à cama de frango em latossolo. **Revista Brasileira de Agropecuária Sustentável**, v. 9, n. 2, 30 jun. 2019.

CAPÍTULO 12

A INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO RENDIMENTO EM MÓDULOS FOTOVOLTAICOS COMERCIAIS – REVISÃO

Data de aceite: 04/01/2021
Data de submissão: 29/09/2020

Gustavo Neves Margarido
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo – IFSP
São Paulo – SP
http://lattes.cnpq.br/1013184715398575

Federico Bernardino Morante Trigoso
Universidade Federal do ABC – UFABC
Santo André – SP
http://lattes.cnpq.br/0149421197228356

Carlos Frajuca
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo – IFSP
São Paulo – SP
http://lattes.cnpq.br/0923886564574568

RESUMO: A temperatura de trabalho influencia no aproveitamento da energia solar pelos módulos fotovoltaicos, sendo que o aumento da temperatura ocasiona a diminuição da potência na geração fotovoltaica nos diversos materiais semicondutores utilizados nas células fotovoltaicas comerciais.
PALAVRAS-CHAVE: Módulos fotovoltáicos, Influência da temperatura.

THE INFLUENCE OF TEMPERATURE IN THE PERFORMANCE OF COMMERCIAL PHOTOVOLTAIC MODULES: A REVIEW

ABSTRACT: The use of solar energy by photovoltaic modules is influenced by working temperature, the increase in temperature causes a decrease in power in the photovoltaic generation in the various semiconductor materials used in commercial photovoltaic cells.
KEYWORDS: Photovoltaic modules, Temperature influence.

INTRODUÇÃO

A energia solar vem ganhando cada vez mais espaço na matriz energética mundial, não só pela busca de soluções para possíveis esgotamentos das já exploradas fontes energéticas tradicionais, mas também pela busca de fontes que proporcionem menos impactos ambientais. Os módulos fotovoltaicos são compostos por células montadas com uma junção de materiais semicondutores (ISHII, 2017).

As células dos módulos fotovoltaicos comerciais geralmente utilizam silício, podendo ser utilizado o silício monocristalino (m-Si), ou o silício policristalino (p-Si), adicionando material dopante para obter-se materiais semicondutores do tipo p e do tipo n (KHALIS, 2016).

Alguns outros materiais também podem ser encontrados na fabricação de módulos (TOBNAGHI, 2015), mas em menor escala de produção, tais como o silício amorfo (a-Si), telureto de cádmio (CdTe), e disseleneto de cobre índio e gálio (CIGS) (DASH, 2015).

Quando essas células são expostas à

luz, é observada a geração de uma corrente elétrica no circuito. Porém, com o aumento da temperatura, ocorre uma diminuição da tensão elétrica. A corrente elétrica também é afetada nas células, apresentado uma elevação em correspondência ao aumento da temperatura, porém, essa alteração de corrente é muito pequena (Gráfico 01).

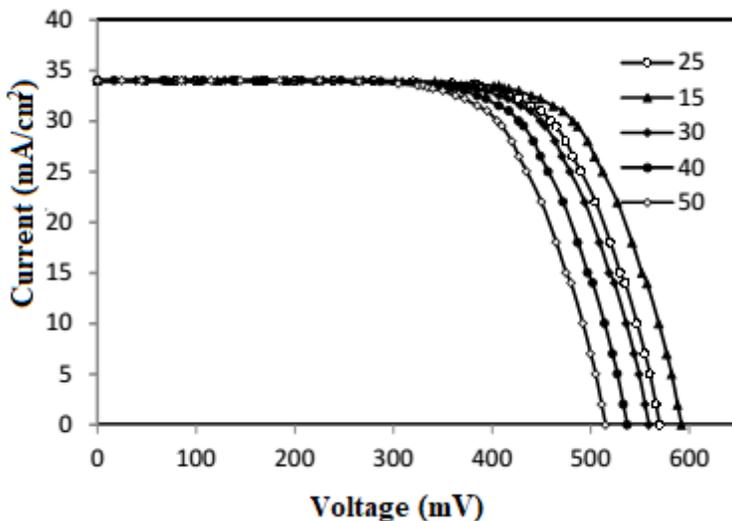



Gráfico 1 - Relação de tensão e corrente em diversas temperaturas

Fonte: ZAINI *et al* (2015)

Assim, é verificado que a elevação da temperatura irá ocasionar na diminuição da potência desses módulos. Este trabalho apresenta um estudo de revisão da influência da temperatura nos materiais mais utilizados comercialmente para a confecção de células para módulos fotovoltaicos.

PROCEDIMENTO DE PESQUISA

Foram pesquisados artigos sobre ensaios de variação da eficiência de módulos fotovoltaicos em decorrência de variação da temperatura de trabalho. São considerados cinco artigos (listados nas referências). A temperatura de referência considerada é a de 25° C (informada pelos fabricantes de módulos fotovoltaicos).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os valores máximos e mínimos encontrados nos artigos foram organizados em uma tabela (Tabela 1). Observa-se certa variação dos valores encontrados:

Coeficientes de relação de potência por temperatura				
Material		Mínimo	Máximo	
Silício monocristalino	m-Si	-0,55	-0,45	
Silício policristalino	p-Si	-0,56	-0,39	
Silício amorfo	a-Si	-0,23	-0,05	(%/°C)
Disseleneto de cobre índio e gálio	CIGS	-0,43	-0,33	
Telureto de cádmio	CdTe	-0,17	-0,10	

Tabela 1 - Relação de alteração de potência pela temperatura

Fonte: Autores (2019)

CONCLUSÃO

A temperatura de trabalho influencia diretamente a potência dos módulos fotovoltaicos, sendo indicado mais estudos sobre a influência da temperatura nos diversos materiais utilizados na tecnologia fotovoltaica e possíveis soluções.

REFERÊNCIAS

DASH, P. K.; GUPTA, N. C. Effect of temperature on power output from different commercially available photovoltaic modules. International Journal of Engineering Research and Applications, v. 5, n. 1, p. 148-151, 2015.

ISHII, Tetsuyuki et al. Development of a practical method of estimating electric power from various photovoltaic technologies with high precision. Japanese Journal of Applied Physics, v. 56, n. 8S2, p. 08MD05, 2017.

KHALIS, M. et al. Effects of temperature and concentration mono and polycrystalline silicon solar cells: extraction parameters. In: Journal of Physics: Conference Series. 2016. p. 1-10.

TOBNAGHI, Davud Mostafa; MADATOV, Rahim; NADERI, Daryush. The effect of temperature on electrical parameters of solar cells. International Journal of Advanced Research in Electrical, Electronics and Instrumentation Engineering, v. 2, n. 12, p. 6404-6407, 2013.

ZAINI, N. H. et al. The effect of temperature on a mono-crystalline solar PV panel. In: 2015 IEEE Conference on Energy Conversion (CENCON). IEEE, 2015. p. 249-253.

CAPÍTULO 13

BIOMATERIAIS COMO PRECURSORES DE CARBONOS POROSOS ATIVADOS PARA APLICAÇÃO EM SUPERCAPACITORES – REVISÃO

Data de aceite: 04/01/2021
Data de submissão: 06/10/2020

Alexandre da Silva Sales
Instituto Federal do Piauí – IFPI
Teresina – Piauí
http://lattes.cnpq.br/4110004902909779

Érico Rodrigues Gomes
Instituto Federal do Piauí - IFPI
Teresina – Piauí
http://lattes.cnpq.br/7804518918824528

Gilvan Moreira da Paz
Instituto Federal do Piauí – IFPI
Teresina – Piauí
http://lattes.cnpq.br/2445265199339536

RESUMO: Os supercapacitores aparecem como uma solução viável para resolver a busca por processos de conversão e armazenamento de energia, que atuem de forma sustentável, eficiente e que respondam de forma eficaz as necessidades globais do setor energético. Seu desempenho está ligado a composição do eletrodo e de seu ciclo de vida, dessa forma, novos materiais são analisados em busca desses parâmetros e nesses aspectos os materiais de carbono poroso tem sido usados largamente como matéria-prima para eletrodos, ganhando destaque, devido ao seu baixo custo, estrutura de poros bem desenvolvida, ótima estabilidade química e não agressividade ao ambiente. Nesta revisão, comparamos o desempenho de diferentes materiais de eletrodo obtidos a partir de precursores à base de biomateriais. Este trabalho pode indicar um caminho para a escolha apropriada do precursor de carbono, a partir de vários precursores de biomateriais, e otimizar as condições de síntese de carvão ativado para aplicação de supercapacitor de alto desempenho.
PALAVRAS-CHAVE: Supercapacitores, Biomateriais, Eletrodo e Carbono Poroso.

BIOMATERIALS AS PRECURSORS OF ACTIVE POROUS CARBONS FOR APPLICATION IN SUPERCAPACITORS - REVIEW

ABSTRACT: Supercapacitors appear as a viable solution to solve the search for energy conversion and storage processes that act sustainably, efficiently and effectively respond to the global needs of the energy sector. Its performance is linked to the composition of the electrode and its life cycle, thus, new materials are analyzed in search of these parameters and in these aspects pore carbon materials have been widely used as raw material for electrodes, gaining prominence due to its low cost, well developed pore structure, excellent chemical stability and not aggressiveness to the environment. In this review, we compared the performance of different electrode materials obtained from biomaterial-based precursors. This work can indicate a path to the appropriate choice of carbon precursor, from various precursors of biomaterials, and optimize the conditions of activated carbon synthesis for application of high performance supercapacitor.
KEYWORDS: Supercapacitors, Biomaterials, Electrode and Porous Carbono.

1 I INTRODUÇÃO

O esgotamento das reservas de combustíveis fósseis, associada as necessidades globais nos setores de energia, a clara e necessária preocupação com o meio ambiente ocasionam uma procura crescente por mecanismos de conversão e armazenamento de energia limpos, sustentáveis e mais eficientes (XUE *et al.*, 2020; SIMON *et al.*, 2008; TANG, *et al.*, 2014; ZHAO *et al.,* 2018). Assim os supercapacitores (SCs) estão atraindo, de forma intensa, a atenção pois podem fornecer densidade de energia em ordens de magnitude maior do que os capacitores dielétricos, além de maior densidade de energia e capacidade de ciclos mais longas comparado as baterias (YANG et al., 2013; WANG *et al.,* 2013; YU *et al., 2015;* FAN *et al.,* 2012; PENG *et al., 2014*).

Os SCs oferecem uma solução viável para o fornecimento de energia em áreas não urbanas, onde inexiste disponibilidade de redes públicas ou envolve um custo elevado para o abastecimento. Em veículos elétricos e híbridos os SCs poderiam oferecer densidade de potência elevada, necessária para aceleração de curto prazo junto com a recuperação de energia durante a frenagem, economizando energia, além de proteger as baterias do processo de carga-descarga rápida de alta frequência, outra possibilidade seria como fontes de alimentação para dispositivos eletrônicos portáteis. Assim, os SCs funcionam como uma “nova energia” podendo atenuar o problema do consumo elevado de energia no mundo moderno (WINTER, 2004; POONAM *et al.,* 2019).

Materiais de carbono poroso têm sido usados largamente como matéria-prima de eletrodo devido ao seu baixo custo, estrutura de poros bem desenvolvida, ótima estabilidade química e não agressividade ao ambiente (LIU *et al.,* 2020; ZHANG *et al.,* 2017; ZHANG *et al.,* 2018; LI *et al.,* 2020).

Entre os vários métodos não padronizados, a adoção de biomaterial sustentável como o precursor para preparar material de carbono poroso é muito significativo (LI *et al.,* 2020; LI *et al.,* 2018; LI *et al.,* 2017), devido sua viabilidade, ser escalonável, não hostil ao meio ambiente e de baixo custo, em comparação com os precursores fósseis não renováveis e limitados (XUE *et al.*, 2020; VER *et al.,* 2020), além disso, o carbono poroso gerado apresenta uma elevada área de superfície, alta porosidade devido às suas arquiteturas micro e meso-porosas hierárquicas únicas e boa condutividade elétrica, além de excelente estabilidade eletroquímica, que são fortemente almejadas nos SCs (SHRESTHA *et al.,* 2020; SHRESTHA *et al.,* 2016; YANG *et al.,* 2019; CAO *et al.,* 2018).

Dessa forma, o desenvolvimento de novos materiais porosos de alto desempenho à base de carbono é imprescindível para a crescente demanda por armazenamento eficiente de energia na sociedade atual (LI *et al.,* 2020).

2 I SUPERCAPACITORES

Dentre os muitos mecanismos para o armazenamento de energia, em especial os destinados a aplicação de alta potência, os SCs destacam-se devido as suas propriedades, tais como: (i) alta densidade de potência, (ii) razoável densidade de energia, (iii) ciclo de vida longo, e (iv) uma ampla gama de aplicações desde eletrônicos portáteis a veículos elétricos híbridos (RANI *et al.,* 2020; QU *et al.,* 2015).

Fundamentado no mecanismo de armazenamento de energia ou na configuração da célula podem ser apontados três tipos de SCs: (i) os capacitores elétricos de camada dupla (EDLCs) e (ii) os pseudocapacitores e (iii) os capacitores híbridos (WAN *et al.,* 2020; XIE *et al.,* 2016; LIU *et al.,* 2018). O primeiro se caracteriza pelo armazenamento de carga eletrostática na interface eletrodo/eletrólito, o que o torna dependente da área de superfície dos materiais do eletrodo, mas comparado aos pseudocapacitores, carregam mais rápido e são mais estáveis. Já os pseudocapacitores armazenam carga devido a reações redox de superfície, onde processos farádicos rápidos e reversíveis ocorrem devido a espécies eletroativas (RANI *et al.,* 2020; ZHANG *et al.,* 2009; WU *et al.,* 2020).

Por fim, temos os capacitores híbridos que podem ser definidos como uma junção do EDLCs e dos pseudoscapacitores, pois são formados por um eletrodo EDLC e um eletrodo pseudocapacitivo, combinando suas propriedades, o que resulta em alguns casos a um desempenho intermediário (GONZÁLEZ *et al.,* 2016).

Capacitor eletroquímico de camada dupla (EDLC)	Pseudocapacitor	Capacitor Híbrido
carbono como material do eletrodo	óxidos de metal e polímeros condutores são usados como material de eletrodo.	combinação de óxidos metálicos, polímeros condutores e carbono como material do eletrodo
mecanismo de armazenamento de carga através da formação de dupla camada eletroquímica (processo não Faradaico)	a carga é armazenada por meio de reações redox. (processo Faradaico)	a carga é armazenada por processos Faradaico e não Faradaico
baixa densidade de energia, boa capacidade de taxa, boa estabilidade cíclica e baixa capacitância específica	alta capacitância específica, alta densidade de energia, alta densidade de potência e capacidade de taxa baixa	alta densidade de energia e potência, com boa ciclabilidade

Quadro 1. Comparação de EDLCs, pseudocapacitores e capacitores híbridos

Fonte: Adaptado de POONAM *et al.,* 2019.

Nos EDLCs os eletrodos são normalmente constituídos de materiais de carbono poroso, graças a disponibilidade e custo relativamente baixo, já nos pseudocapacitores são formados por polímeros condutores ou eletrodos baseados em óxido metálico e, em alguns casos, em carbonos porosos funcionais que combinam estruturas de armazenamento de

carga eletrostática e pseudocapacitiva (GONZÁLEZ *et al.,* 2016).

Os eletrodos dos SCs necessitam de temperatura estável, condutividade elevada, boa estabilidade química, grande área específica de superfície, baixo custo, resistência a corrosão e devem ser ecologicamente corretos, características que tornam os materiais de carbono poroso o constituinte adequado para os eletrodos dos SCs. Além disso, a boa forma retangular das curvas de voltametria cíclica e o perfil de carga-descarga galvanostática simétrico indicam o carbono o material capacitivo adequado (POONAM *et al.,* 2019; XIE *et al.,* 2016; FRACKOWIAK, 2001).

3 I BIOMATERIAIS COMO PRECURSORES DE CARBONOS POROSOS

É expressivo a adoção de biomaterial sustentável como o precursor para preparar material de carbono poroso, pois são materiais orgânicos ricos em carbono podendo ser obtidos por meio de carbonização/ativação em alta temperatura com diferentes agentes de ativação. Outra característica importante é que esses precursores podem ser obtidos a partir de recursos naturais renováveis (LI *et al.,* 2020; GONZÁLEZ *et al.,* 2016).

Esta revisão destaca o uso de vários biomateriais como precursores para eletrodos usados em SCs, preparados a partir de casca de laranja, casca de arroz, vagem de soja, semente de *Washnut*, casca de Pomelo, palha de milho, espinha de peixe, folhas de lótus, cascas de sementes de argan, bagaço do dendê e sabugo de milho. Onde a escolha do precursor de biomaterial e as formas de ativação, junto com a área de superfície específica, a distribuição do tamanho dos poros e capacitância dos eletrodos de carbono poroso, motivam o desempenho eletroquímico (DIVYASHREE, 2015).

3.1 Síntese de carbonos porosos derivados da casca de laranja

Formada por celulose, hemicelulose e lignina, a casca de laranja contém numerosas espécies de carbono, oxigênio (O), nitrogênio (N) e enxofre (S). Assim, é expressivo desenvolver um método simples e viável para usar a casca de laranja como precursor de carbono para a síntese de materiais de carbono porosos contendo N, O, S. Nesta síntese, a casca de laranja seca e carbonato de cobre básico ($Cu_2(OH)_2CO_3$) foram moídos em um almofariz. Em seguida, o pó obtido foi colocado em um forno tubular e aquecido a uma temperatura de pirólise designada e mantido nesta temperatura por 2 horas em uma atmosfera de ar. Após resfriamento à temperatura ambiente, o produto resultante foi imerso em uma solução de 50 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na proporção de 1: 1, e agitado vigorosamente por 12 horas. Em seguida, a substância sólida foi filtrada, lavada com bastante água desionizada e seca a 100 °C por 12 h, produzindo carbonos porosos derivados da casca de laranja. Nitrogênio, oxigênio e carbonos porosos hierárquicos contendo enxofre foram sintetizados com sucesso a partir da casca de laranja usando carbonato de cobre básico como agente ativador. O carbono poroso ativado após o tratamento apresentara área de superfície de 912,4 m^2g^{-1}, capacitância gravimétrica

específica de 375,7 Fg^{-1} e volume de poros de 0,576 cm^3g^{-1} e excelente estabilidade de ciclo com uma retenção de capacitância de 92,7% após 50.000 ciclos em eletrólito de Na_2SO_4 1M (WAN *et al.,* 2020).

3.2 Síntese de carbonos porosos derivados da casca de arroz

Devido ao seu baixo custo, abundância natural e presença de molde de sílica, a casca de arroz é um precursor desejável para a preparação de carbono poroso. Nesta síntese, casca de arroz e ureia foram misturadas com almofariz e pilão. A mistura foi colocada em um recipiente de alumina e encharcada em 20 ml de água desionizada para a impregnação completa. O material foi aquecido em um forno de 85 °C por 6 horas para evaporar a água, seguido de aquecimento a 800 °C por 2 horas em um forno tubular. Após a calcinação, os produtos de pirólise foram imersos em solução de HF a 10% em peso à temperatura ambiente para lixiviar o molde de sílica. Em seguida, a amostra foi lavada com água desionizada até pH = 7, seca a 110 °C por 12 horas, produzindo carbonos porosos derivados da casca de arroz. Carbono poroso hierárquico e dopado com nitrogênio foi fabricado via pirólise de casca de arroz tratadas com ureia, apresentando área de superfície de 416 m^2g^{-1}, capacitância gravimétrica específica de 242 Fg^{-1} e volume de poros de 0,29 cm^3g^{-1} e excelente estabilidade de ciclo com uma retenção de capacitância de 95% após 10.000 ciclos em eletrólito de H_2SO_4 1M (XUE *et al*., 2020).

3.3 Síntese de carbonos porosos derivados da vagem de soja

A vagem de soja foi utilizada para sintetizar carbono poroso por exibir a matriz de microtubos como canal de íons natural e por ser rica em nitrogênio, o processo foi realizado por ativação alcalina. A vagem de soja foi carbonizada a 500 °C por 2 horas em um forno industrial. Em seguida, o material carbonizado foi misturado com o ativador NaOH na proporção de massa de NaOH/(vagem carbonizada) = 1–5 e aquecido a 800 °C por 2 horas em atmosfera de nitrogênio. Após lavagem e secagem, foi produzido carbonos porosos derivados da vagem de soja. O produto derivado da vagem de soja como preparado exibiu um formato de tubo paralelo com poros abundantes, o que é adequado para uso em canais iônicos. Apresentando área de superfície de 2.612 m^2g^{-1}, capacitância gravimétrica específica de 352,6 Fg^{-1} e volume de poros de 1,838 cm^3g^{-1} e excelente estabilidade de ciclo com uma retenção de capacitância de 94,2% após 50.000 ciclos em eletrólito de Na_2SO_4 1M, além de apresentar alto teor de nitrogênio (1,52%) (KONG *et al.,* 2020).

3.4 Síntese de carbonos porosos derivados da semente de *washnut*

Semente de *washnut* poderia ser um biomaterial alternativo para a produção de eletrodos de carbono escalonáveis para SCs de alto desemprenho pois apresentam baixo custo. A semente de *washnut* foi lavada com água destilada, seca a 80 °C por 6 horas e moída em um triturador mecânico. O pó obtido foi pré-carbonizado a 300 °C ao ar por 3

horas. Posteriormente foi misturado com $ZnCl_2$, agente de ativação química na proporção de 1:1 em peso e carbonizado em diferentes temperaturas sob o fluxo de nitrogênio em um forno de tubo durante 3 horas. As amostras de carbono poroso obtidas foram tratadas com uma solução diluída de ácido clorídrico (0,5 M de HCl), seguido de lavagem com água destilada (várias vezes). O produto foi seco em vácuo a 80 °C por 6 horas, produzindo o carbono poroso derivado de semente de *washnut.* Os carbonos porosos provenientes de sementes de *washnut* apresentam uma arquitetura porosa hierárquica contendo o micro e meso poros e oferecem uma área de superfície específica alta de 1.309 m^2g^{-1} com volume de poros igual a 0,789 cm^3g^{-1}. Apresentou excelente desempenho de capacitância gravimétrica específica de 225,1 Fg^{-1}. Além disso, demonstrou estabilidade de 98% após 10.000 ciclos de carga e descarga em eletrólito aquoso (1M H_2SO_4) (SHRESTHA *et al.,* 2020).

3.5 Síntese de carbonos porosos derivados da casca de Pomelo

Os materiais de carbono dopados com nitrogênio e ou oxigênio, com estrutura porosa hierárquica, combinando com pseudocapacitância e capacitância de camada dupla, são considerados como o melhor material para eletrodo avançado para SCs. Assim a fibra da casca do pomelo, por ser formada principalmente por hemicelulose, celulose e lignina, pode ser utilizada como precursora de material de carbono poroso hierárquico dopado com nitrogênio e oxigênio. Fibras da casca do pomelo foram cortadas em fatias finas, lavadas e secas, e então pulverizada para obter um pó fino. O pó obtido foi misturado com cloreto de zinco ($ZnCl_2$) dissolvido numa quantidade apropriada de água desionizada durante 4 horas, proporção de 1:2 em peso. Após a secagem a 110 ºC, a mistura uniformemente moída de pó de casca de pomelo e $ZnCl_2$ foi calcinada a 600 ºC por 2 horas. Após redução natural da temperatura, o produto sólido foi moído até um pó preto, lavado adequadamente com HCl (0,1M) e água desionizada por filtração a vácuo. Finalmente, o produto foi seco a 75 ºC em um forno a vácuo por 12 horas, gerando o carbono poroso derivado da casca de Pomelo. O carbono poroso hierárquico codificado por nitrogênio e oxigênio, ativado por $ZnCl_2$, foi desenvolvido com sucesso por etapa de carbonização/ativação de casca de pomelo como material de partida. Possui 5,2% em peso de nitrogênio e 5,5% em peso de oxigênio, com área de superfície específica do carbono poroso de 1.582 m^2g^{-1}. Apresentou excelente desempenho de capacitância gravimétrica específica de 180 Fg^{-1}. Além disso, apresentou excelente capacidade de taxa com uma retenção de capacitância de 75,6% e estabilidade de ciclo fantástica com quase 100% de eficiência por 5.000 ciclos em KOH (6M) (LI *et al.,* 2020).

3.6 Síntese de carbonos porosos derivados da palha de milho

A palha de milho é utilizada como precursor dos carbonos ativados por ser um bio-resíduos de baixo custo e apresentar sílica antes da ativação, pois a presença de sílica antes da ativação leva ao aumento do volume mesoporoso. As palhas de milho doce foram

lavadas em água deionizada para remover quaisquer contaminantes e secas em um forno de ar quente a 60 °C durante a noite. Após a secagem pedaços de palha de milho doce foram carbonizados em um forno tubular a 1000 °C sob atmosfera de argônio por 1 hora. Os pós carbonizados foram adicionados à solução de hidróxido de potássio (KOH) em duas proporções de peso diferentes (proporção de 1:1 e 1:4) em peso de carbono para KOH, respectivamente. As misturas resultantes foram processadas durante 20 minutos usando um sonicador de banho, seguido de agitação durante 2 horas à temperatura ambiente. O produto foi seco em estufa de ar quente a 105 °C. Os pós secos foram posteriormente tratados termicamente a 800 °C por 2 horas sob atmosfera de argônio. Os materiais de carbono poroso ativados foram lavados com água desionizada e secos na estufa a 60 °C. Os carbonos ativados apresentam uma área superficial específica elevada (1.370 m^2g^{-1}), com 90% da capacitância inicial retida após 5.000 ciclos, volume de poros de 0,8 cm^3g^{-1}, com capacitância específica de 127 Fg^{-1} no eletrólito aquoso (6M) KOH (RANI *et al.,* 2020).

3.7 Síntese de carbonos porosos derivados da espinha de peixe

Anualmente toneladas de resíduos de peixes, incluindo as espinhas, são descartados. Em vez disso, a espinha de peixe pode ser aproveitada como uma fonte de biomaterial natural barata e confiável para síntese de carbonos porosos. A espinha de peixe foi lavada com água desionizada para remover impurezas e seca a 80 °C por 24 horas. O material foi carbonizado em um forno tubular sob diazoto (N_2) a 200 °C por 1 hora para remover a água da espinha de peixe. Depois de resfriado naturalmente à temperatura ambiente, o pó de carbono obtido foi lavado com HCl (1M), seguido de limpeza com água destilada até o pH atingir 7. Neste processo temos uma estratégia fácil para preparar carbono poroso usando hidroxifosfato de cálcio de bio-precursor com molde de espinha de peixe. Este método de síntese é ecologicamente correto e econômico na ausência de qualquer agente químico de ativação. Os carbonos apresentam uma área superficial específica de 1337 m^2g^{-1} com 5,8% de nitrogênio e 7,99% de oxigênio, 91% da capacitância original mantida após 10.000 ciclos contínuos, volume de poros de 0,85 cm^3g^{-1}, com capacitância específica de 476 Fg^{-1} em 1M H_2SO_4 (VER *et al.,* 2020).

3.8 Síntese de carbonos porosos derivados de folhas de lótus

As características naturais das folhas de lótus podem ser benéficas para a preparação de carvão ativado poroso hierárquico: (i) riqueza em sais de metal ou alto teor de cinzas, que podem ser potencialmente graves como modelos naturais rígidos para gerar uma estrutura porosa hierárquica; (ii) alto teor de proteínas e lipídios, o que proporcionou a chance de autodopagem com heteroátomos O, N e S. Folhas de lótus foram pirolisadas em um reator de leito fixo sob atmosfera de nitrogênio a 600 °C por 1 hora. Para o processo de ativação, o pó obtido na etapa de pirólise foi misturado com KOH na proporção de massa de 1:2 e 1:4. Posteriormente, a mistura foi colocada em um forno tubular a 800 °C por 1 hora. Finalmente, o pó resultante foi resfriado à temperatura ambiente e lavado em

solução de HCl (1M), água destilada até pH igual a 7, seco a 110 °C por 12 horas para obter carbonos porosos hierárquicos derivados de folhas de lótus. Como valores máximos, os carbonos ativados apresentam uma área superficial específica de 3.601 m^2g^{-1}, com 99% da capacitância inicial retida após 10.000 ciclos, volume de poros de 2,44 cm^3g^{-1}, com capacitância específica de 523 Fg^{-1} no eletrólito aquoso (6M) KOH (LIU *et al.,* 2020).

3.9 Síntese de carbonos porosos derivados de sementes de argan

As sementes de argan são usadas para produzir óleo para uso culinário e cosmético e esse processamento do óleo produz grandes quantidades de resíduos de biomaterial da semente que são usados principalmente para fins de aquecimento, mas podem ser utilizados como precursores de carbono poroso para SCs. As sementes de argan moídas até um tamanho de partícula entre 2 e 3 mm, para posteriormente ser carbonizadas a 500 °C por 3 horas. O material foi quimicamente ativado com KOH. A amostra foi aquecida a 60 °C por 12 horas e então a 110 °C até a secura. Posteriormente foram pirolisadas a 300 °C por 2 horas e depois a 800 °C por 3 horas, resultando em carbono poroso ativado derivado de sementes de argan. Os carbonos ativados apresentam, como valores máximos, uma área superficial específica de cerca de 2100 m^2g^{-1}, com 93% da capacitância inicial retida após 1.000 ciclos, volume de poros de 0,96 cm^3g^{-1}, com capacitância específica de 355 Fg^{-1} no eletrólito aquoso (1M) H_2SO_4 (ELMOUWAHIDI *et al.,* 2012).

3.10 Síntese de carbonos porosos derivados do bagaço de dendê

O dendê (Elaeis Guineensis), de cujos frutos é extraído o óleo de dendê, é bastante plantado em todo o planeta, e o resíduos, pós extração do óleo, podem ser facilmente levados para o processo de ativação de carbono, reciclando o produto e agregado valor. Os frutos do dendezeiro processados, lavados abundantemente com água destilada para remover sujeira e posteriormente seco a 100 °C em um forno. O material seco foi então pirolisado a 500 °C em um forno por 4 horas. Os pós de carvão obtidos foram ativados para melhorar a área de superfície específica por métodos de ativação química (KOH) e física (vapor). Todo o processo de pirólise e ativação é feito em ambiente com deficiência de oxigênio. Os carbonos ativados apresentam, como valores máximos, uma área superficial específica de cerca de 727,3 m^2g^{-1}, com 97% da capacitância inicial retida após 1.000 ciclos, volume de poros de 0,42 cm^3g^{-1}, com capacitância específica de 210 Fg^{-1} no eletrólito aquoso (6M) KOH (MISNON *et al.,* 2015).

3.11 Síntese de carbonos porosos derivados do sabugo de milho

O milho é um dos materiais alimentares mais populares do mundo e sua parte central é descartada como bio-lixo, assim demonstramos uma maneira fácil para a preparação de material de carbono poroso a partir de sabugo de milho para aplicação de SCs em eletrólitos aquosos e não aquosos. Carvão ativado derivado de sabugo de milho

foi preparado via carbonização seguida pela ativação de materiais carbonizados, assim os resíduos de sabugo de milho bruto coletados em terras urbanas foram cortados em pequenos pedaços e lavados com água deionizada várias vezes e secos a 100 °C por 48 horas. Em seguida, carbonizado a 400 °C em um forno tubular sob atmosfera inerte (Ar) por 4 horas. O material carbonizado foi submetido ao processo de ativação química, por KOH na proporção de peso de 3:1. posteriormente, a mistura foi tratada termicamente a 600, 700 e 800 °C em um forno tubular sob atmosfera de Ar por 1 hora. Após a ativação, foram lavados completamente com água deionizada até o pH se tornasse 7, seguido por etanol e seco a 60 °C por 3 horas. Os carbonos ativados apresentam, como valores máximos, uma área superficial específica de cerca de 800 m^2g^{-1}, com 98% da capacitância inicial retida após 5.000 ciclos, volume de poros de 0,337 cm^3g^{-1}, com capacitância específica de 390 Fg^{-1} no eletrólito aquoso (1M) H_2SO_4 (KARNAN *et al.,* 2017).

3.12 Comparação dos carbonos porosos derivados de precursor de biomaterial.

Muitos biomateriais resultam em carbonos porosos com excelente desempenho, especialmente no armazenamento e conversão de energia para sua rede condutora porosa, com elevada área de superfície específica, ambientalmente amigável e barata (LI *et al.,* 2020). No entanto, as propriedades do carbono derivado de biomaterial variam significativamente (Tabelas 1 e 2), portanto, há uma necessidade de otimizar a fonte para uma aplicação desejada (MISNON *et al.,* 2015).

Precursor de biomaterial	Método de ativação	Área de superfície específica (m^2g^{-1})	Capacitância específica (Fg-1)	Eletrólito	Referência
Casca de laranja	$Cu_2(OH)_2CO_3$	912,4	375,7	Na_2SO_4 1M	WAN et al., 2020
Casca de arroz	Sem ativação	416,0	242,0	H_2SO_4 1M	XUE et al., 2020
Vagem de soja	NaOH	2.612,0	352,6	Na_2SO_4 1M	KONG et al., 2020
Semente de washnut	$ZnCl_2$	1.309,0	225,1	H_2SO_4 1M	SHRESTHA et al., 2020
Casca de Pomelo	$ZnCl_2$	1.582,0	180,0	KOH 6M	LI et al., 2020
Palha de Milho	KOH	1.370,0	127,0	KOH 6M	RANI et al., 2020
Espinha de peixe	Sem ativação	1.337,0	476,0	H_2SO_4 1M	VER et al., 2020
Folhas de lótus	KOH	3.601,0	523,0	KOH 6M	LIU et al., 2020
Sementes de argan	KOH	2.100,0	355,0	H_2SO_4 1M	ELMOUWAHIDI et al., 2012
Bagaço de dendê	KOH	727,3	210,0	KOH 6M	MISNON et al., 2015
Sabugo de milho	KOH	800,0	390	H_2SO_4 1M	KARNAN et al., 2017

Tabela 01 - Diferentes métodos de ativação para obter elevadas áreas de superfície e capacitância específica.

Precursor de biomaterial	Volume de poros (cm^3g^{-1})	Retenção de capacitância (%)	Ciclo de estabilidade	Referência
Casca de laranja	0,576	92,7	50.000	WAN et al., 2020
Casca de arroz	0,290	95,0	10.000	XUE et al., 2020
Vagem de soja	1,838	94,2	50.000	KONG et al., 2020
Semente de washnut	0,789	98,0	10.000	SHRESTHA et al., 2020
Casca de Pomelo	-	75,6	5.000	LI et al., 2020
Palha de Milho	0,800	90,0	5.000	RANI et al., 2020
Espinha de peixe	0,850	91,0	10.000	VER et al., 2020
Folhas de lótus	2,440	99,0	10.000	LIU et al., 2020
Sementes de argan	0,960	93,0	1.000	ELMOUWAHIDI et al., 2012
Bagaço de dendê	0,420	97,0	1.000	MISNON et al., 2015
Sabugo de milho	0,337	98,0	5.000	KARNAN et al., 2017

Tabela 02 - Volume de poros, seu ciclo de estabilidade e retenção de capacitância.

4 I CONCLUSÃO

O desempenho eletroquímico dos carbonos porosos, provenientes dos vários biomateriais revisados, mostraram potencial na área dos supercapacitores. Os dados mostram a área de superfície específica, volume dos poros, capacitância gravimétrica específica e tempo de vida útil que são altamente desejadas nos supercapacitores de armazenamento de energia eletroquímica emergentes. Destacam-se as folhas de lotus com a maior área de superfície específica, com 3.601,0 m^2g^{-1}, 37% maior que o biomaterial mais próximo revisado. As folhas de lotus também tem grande relevância no volume total de poros (2,44 cm^3g^{-1}). Em relação a capacitância gravimétrica específica tem destaque os carbonos porosos derivados da espinha de peixe e folhas de lotus, já os provenientes da casca de laranja e vagem de soja apresentaram melhor vida útil, na faixa dos 50.000 ciclos. Esta revisão pode indicar um caminho para a escolha mais apropriada do precursor de carbono, a partir de vários precursores de biomateriais, e otimizar as condições de síntese de carvão ativado para aplicação de supercapacitor de alto desempenho.

REFERÊNCIAS

CAO, Y. *et al.* Hollow carbon microtubes from kapok fiber: structural evolution and energy storage performance. **Sustain. Energy Fuels** (2018), 2, 455–465.

DIVYASHREE, A.; HEGDE, G. Activated carbon nanospheres derived from bio-waste materials for supercapacitor applications – a review. **Rsc Advances**, 5 (2015) 107, pp. 88339-88352

ELMOUWAHIDI A. *et al.* Activated carbons from KOH-activation of argan (Argania spinosa) seed shells as supercapacitor electrodes. (2012) **Bioresource Technology**, 111, pp. 185-190.

FAN, Z. J. *et al.* Template directed synthesis of pillared-porous nanosheet architectures: high-performance electrode materials for supercapacitor. **Adv. Energy Mater.**, 2 (2012), pp. 419-424

FRACKOWIAK, E.; BEGUIN, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. **Carbon**, 39 (2001), pp. 937-950

GONZÁLEZ, A. *et al.* Review on supercapacitors: Technologies and materials. **Renew Sustain Energy Rev.**, 58 (2016), pp. 1189-1206

KARNAN M *et al.* Electrochemical Studies on Corncob Derived Activated Porous Carbon for Supercapacitors Application in Aqueous and Non-aqueous Electrolytes. (2017) **Electrochimica Acta**, 228, pp. 586-596.

KONG, X. *et al.* Synthesis of natural nitrogen-rich soybean pod carbon with ion channels for low cost and large areal capacitance supercapacitor. **Applied Surface Science**, 516 (2020) 146162

LI, J. *et al.* Oxygen-rich hierarchical porous carbon made from pomelo peel fiber as electrode material for supercapacitor. **Appl. Surf. Sci.**, 416 (2017), pp. 918-924

LI, J. *et al.* Pomelo peel-based N, O-codoped hierarchical porous carbon material for supercapacitor application. **Chemical Physics Letters** (2020)

LI, J.; WU, Q. Activated carbon derived from harmful aquatic plant for high stable supercapacitors. **Chem. Phys. Lett.**, 691 (2018), pp. 238-242

LIU, H. *et al.* Oxygen–nitrogen–sulfur self-doping hierarchical porous carbon derived from lotus leaves for high-performance supercapacitor electrodes. **Journal of Power Sources,** 479 (2020) 228799

LIU, M. Y. *et al.* Potassium compound-assistant synthesis of multi-heteroatom doped ultrathin porous carbon nanosheets for high performance supercapacitors. **Nano Energy**, 51 (2018), pp. 366-372

MISNON I.I., *et al.* Electrochemical properties of carbon from oil palm kernel shell for high performance supercapacitors. (2015) **Electrochimica Acta**, 174 (1), pp. 78-86.

PENG, H. *et al.* Formation of Carbon Nanosheets via Simultaneous Activation and Catalytic Carbonization of Macroporous Anion-Exchange Resin for Supercapacitors Application. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 6 (2014), pp. 20795-20803

POONAM, *et al*. Review of supercapacitors: Materials and devices. **Journal of Energy Storage**, 21 (2019) 801–825

QU, W.-H. *et al.* Converting biowaste corncob residue into high value added porous carbon for supercapacitor electrodes. **Bioresour. Technol.**, 189 (2015), pp. 285-291

RANI, M. U. *et al.* Corn husk derived activated carbon with enhanced electrochemical performance for high-voltage supercapacitors. **J. Power Sources**, 471 (2020), Article 228387

SHRESTHA, L.K. *et al.* Nanoporous carbon materials with enhanced supercapacitance performance and non-aromatic chemical sensing with C1/C2 alcohol discrimination. **Sci. Technol. Adv. Mater.** (2016), 17, 483–492

SHRESTHA, R. L. *et al.* Nanoporous Carbon Materials Derived from Washnut Seed with Enhanced Supercapacitance. **Materials**, (2020), 13, art. 2371

SIMON, P.; GOGOTSI, Y. Materials for electrochemical capacitors. **Nat. Mater**, 7 (2008), pp. 845-854

TANG C. *et al.* Nitrogen-Doped Aligned Carbon Nanotube/Graphene Sandwiches: Facile Catalytic Growth on Bifunctional Natural Catalysts and Their Applications as Scaffolds for High-Rate Lithium-Sulfur Batteries. **Advanced Materials**, 26 (2014), p. 6100

VER, J. *et al.* Fishbone-derived N-doped hierarchical porous carbon as an electrode material for supercapacitor. **Journal of Alloys and Compounds**, 832 (2020) 154950

WAN, L. *et al.* Facile preparation of porous carbons derived from orange peel via basic copper carbonate activation for supercapacitors. **Journal of Alloys and Compounds**, 823 (2020) 153747

WANG, Y. G.; XIA, Y. Y. Recent Progress in Supercapacitors: From Materials Design to System Construction. **Advanced Materials**, 25 (2013), pp. 5336 – 5342

WINTER, M.; BRODD, R. J. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? **Chem. Rev.** 2004, 104, 10, 4245–4270

WU, J. *et al.* Hierarchical porous carbon derived from wood tar using crab as the template: Performance on supercapacitor. **Journal of Power Sources**, 455 (2020), Article 227982

XIE, L. *et al.* Hierarchical porous carbono microtubes derived from willow catkins for supercapacitor applications. **J. Mater. Chem.** A, 4 (2016), pp. 1637-1646

XIE, L.J. *et al.* Hierarchical porous carbon microtubes derived from willow catkins for supercapacitor applications. **J. Mater. Chem.**, 4 (2016), pp. 1637-1646

XUE, B. *et al.* Self-template synthesis of nitrogen-doped porous carbon derived from rice husks for the fabrication of high volumetric performance supercapacitors. **J. Energy Storage**, 30 (2020), Article 101405

YANG, S. *et al.* Biomass derived interconnected hierarchical micro-meso-macro- porous carbon with ultrahigh capacitance for supercapacitors. **Carbon** (2019), 147, 540–549.

YANG, X. *et al.* Liquid-mediated dense integration of graphene materials for compact capacitive energy storage. **Science**, 341 (2013), pp. 534-537

YU, Z. *et al.* Supercapacitor electrode materials: nanostructures from 0 to 3 dimensions. **Energy & Environmental Science**, 8 (2015), pp. 702-730

ZHANG, L.L.; ZHAO, X.S. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. **Chem. Soc. Rev.**, 2009, 38, 2520-2531

ZHANG, Y. *et al. Review of macroporous materials as electrochemical supercapacitor electrodes.* **J. Mater. Sci.**, 52 (2017), pp. 11201-11228

ZHANG, Y.F. *et al.* Ultrahigh energy fiber-shaped supercapacitors based on porous hollow conductive polymer composite fiber electrodes. **J. Mater. Chem.** A, 6 (2018), pp. 12250-12258

ZHAO, B. *et al.* Rational design of nickel hydroxide-based nanocrystals on graphene for ultrafast energy storage. **Adv. Energy Mater.**, 8 (2018), Article 1702247

ZHAO, Y. *et al.* One-step production of O-N-S co-doped three-dimensional hierarchical porous carbons for high-performance supercapacitors. **Nano Energy**, 47 (2018), pp. 547-555

CAPÍTULO 14

TRANSISTOR DE FILME FINO ORGÂNICO *BOTTOM GATE – BOTTOM CONTACT* PARA ANÁLISE DE QUALIDADE DA ÁGUA

Data de aceite: 04/01/2021
Data de submissão: 06/11/2020

José Enrique Eirez Izquierdo
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos (PSI)
São Paulo – SP
http://lattes.cnpq.br/4555887959987209

Marco Roberto Cavallari
Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), Engenharia de Energia
Foz do Iguaçu – PR
http://lattes.cnpq.br/9041429608835546

Dennis Cabrera García
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos (PSI)
São Paulo – SP
http://lattes.cnpq.br/0568444732393860

Loren Mora Pastrana
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos (PSI)
São Paulo – SP
http://lattes.cnpq.br/1890190411579836

Marcelo Goncalves Honnicke
Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza (ILACVN)
Foz do Iguaçú – PR
http://lattes.cnpq.br/9110318808152531

Fernando Josepetti Fonseca
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP), Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos (PSI)
São Paulo – SP
http://lattes.cnpq.br/6830993024983648

RESUMO: A habitação irregular e, consequentemente, o despejo de esgoto em reservatórios de água do estado de São Paulo acarretam a proliferação de algas. Após sua decomposição, estas liberam substâncias que causam sabor e odor à água. Dentre as possíveis soluções para sua detecção, destacam-se dispositivos eletrônicos a partir de semicondutores orgânicos. Ultimamente, uma grande variedade de materiais orgânicos tem sido sintetizada visando melhorar o desempenho dos dispositivos eletrônicos. Esta eletrônica de baixo custo e grandes áreas possui os recursos necessários para aplicação em sensores. Dentre os materiais orgânicos processados por solução, destacam-se o semicondutor PBTTT e o dielétrico PVP. Ambos já foram utilizados na fabricação de transistores de filmes finos (TFTs) com elevada mobilidade dos portadores de carga. Geralmente, depositados por spin coating para obtenção de filmes finos. Nesse contexto, este trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de TFTs de PBTTT para análise de água da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP). Estudos estruturais e morfológicos foram realizados com o objetivo de reticular o dielétrico e melhorar os parâmetros elétricos de TFTs *bottom gate bottom contact* para, enfim,

permitir a detecção de álcoois.

PALAVRAS-CHAVE: PBTTT-C14, morfologia, terraços, OTFT, sensores.

BOTTOM GATE POLYMER FIELD EFFECT TRANSISTOR FOR WATER QUALITY ASSESSMENT

ABSTRACT: Irregular housing and, consequently, the discharge of sewage in water reservoirs in the state of São Paulo lead to algae proliferation. After their decomposition, they release substances that cause flavor and odor to the water. Among the possible solutions for its detection, electronic devices from organic semiconductors stand out. Lately, a wide variety of organic materials have been synthesized to improve the performance of electronic devices. This low cost and large area electronics has the necessary resources for application in sensors. Among the organic materials processed by solution, the semiconductor PBTTT and the dielectric PVP stand out. Both have already been used in the manufacture of thin film transistors (TFTs) with high mobility of charge carriers. Generally, deposited by spin coating to obtain thin films. In this context, this work aimed to develop PBTTT TFTs for water analysis by the Basic Sanitation Company of the State of São Paulo (SABESP). Structural and morphological studies were carried out with the objective of crosslinking the dielectric and improving the electrical parameters of bottom gate bottom contact TFTs to, finally, allow the detection of alcohols.

KEYWORDS: PBTTT-C14, *morphology*, *terraces*, OTFT, *sensors*.

1 I INTRODUÇÃO

Dispositivos eletrônicos a partir de materiais orgânicos apresentam potencial transparência ótica, flexibilidade mecânica, processamento em grandes superfícies e baixo custo [1]. Transistores de filmes finos orgânicos (OTFTs) com estrutura *bottom-gate/ bottom-contact* da Figura 1 são desejáveis para aplicação em sensores, visto que expõem o semicondutor aos analitos gasosos que se deseja detectar. Embora em detrimento de sua flexibilidade mecânica, OTFTs são frequentemente processados sobre silício altamente dopado ou vidro. O primeiro material para substrato vem, geralmente, acompanhado de um óxido de porta (SiO_2). Este dielétrico apresenta uma superfície lisa (rugosidade *Root Mean Square* ou RMS de 0,2 nm), baixa corrente de fuga (~10 nA/cm^2 a 0,2 MV/cm), e um campo elétrico de ruptura superior a 10 MV/cm [2, 3]. Além disso, suporta processos fotolitográficos para definição dos eletrodos de fonte e dreno, assim como a deposição do semicondutor. Este óxido, no entanto, é frágil, translúcido, caro e crescido acima de 1000 °C [2].

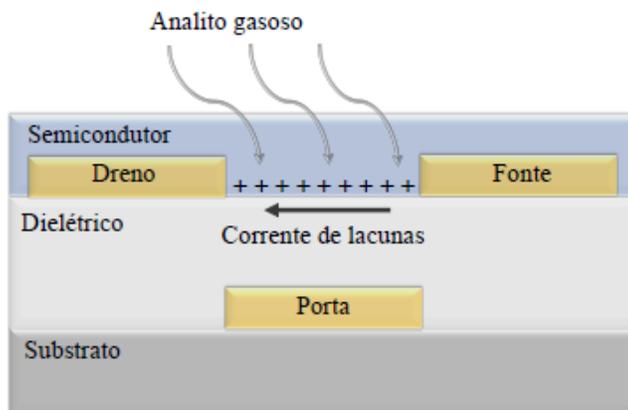



Figura 1. Diagrama esquemático de um OTFT *bottom gate/bottom contact* como sensor de gás.

Deve-se levar em conta também que este substrato dopado atua como eletrodo de porta comum para todos os transistores da pastilha. Adicionalmente, uma monocamada automontada (SAM) é necessária para diminuir o aprisionamento de portadores de carga e, consequentemente, aumentar a mobilidade efetiva no canal semicondutor [4, 5]. Um substrato de vidro, por sua vez, necessita de um filme dielétrico alternativo. Além da busca por novos materiais, alguns dos desafios persistem, tais como possuir resistência química aos processos de gravação dos eletrodos e formação do filme semicondutor, oferecendo interfaces com baixa densidade de armadilhas e de baixa resistência série [5].

Em trabalhos anteriores, observou-se que derivados de politiofeno são excelentes candidatos para a fabricação de narizes eletrônicos [6, 7]. Em 2015, Cavallari *et al.* investigaram os efeitos de estresse por polarização em OTFTs de poli(3-hexitiofeno) (P3HT) [6]. No entanto, o canal semicondutor estava encapsulado pelo dielétrico de poli(metil metacrilato) (PMMA) e o eletrodo de porta em uma estrutura *top-gate/bottom-contact*. Apesar da baixa histerese e elevada estabilidade, uma estrutura *bottom gate* era necessária para o desenvolvimento de sensores de gás. Em um trabalho contemporâneo, foram demonstrados OTFTs de P3HT funcionando a 1 V sobre Si para o diagnóstico não-invasivo de doenças em estágio inicial (*e.g.* patologias relacionadas a fígado e rins), além do monitoramento do ar em ambientes fechados (*e.g.* granjas) [7]. Cabe ressaltar que a exposição a O_2 e H_2O presentes na atmosfera acarreta preocupações adicionais relacionadas ao estresse por polarização elétrica e à degradação química do semicondutor [6]. Finalmente, a substituição do óxido de silício para aplicação em sensores só foi obtida posteriormente, a partir da reticulação do dielétrico polimérico [8, 9].

Neste contexto, este trabalho teve por foco o desenvolvimento de sensores de gás a partir de transistores de politiofeno para análise de água fornecida pela Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP). A detecção de álcoois representa

mais um passo na construção de um nariz eletrônico capaz de detectar metilisoborneol (MIB) e geosmina (GEO). Tais substâncias são consideradas as principais responsáveis pelo sabor e odor desagradáveis da água para abastecimento urbano [10].

2 | MATERIAIS E MÉTODOS

Nos substratos de vidro, foi feita uma limpeza padrão mergulhando-os em banho ultrassônico em água deionizada (DI) por 10 minutos. Na sequência, fervura em acetona (ACE), novamente água DI e, finalmente, em álcool isopropílico (IPA), ambas durante 10 minutos.

O dielétrico orgânico *poly(4-vinylphenol)* (PVP, Mw = 25 kg/mol, *Sigma Aldrich*) foi reticulado com *poly(melamine-co-formaldehyde) methylated* (PMF, Mn ~ 432, 84 *wt* % em 1-butanol, *Sigma Aldrich*) em proporções de 1:0, 1:1 e 1:5. Os polímeros foram dissolvidos em PGMEA (*Propylene glycol methyl ether acetate*, Mn = 132,16 g / mol, 99,5%, *Sigma Aldrich*) em concentrações de 6,4 (1:0) e 16 (1:1 e 1:5) *wt.* % para serem depositados por *spin coating* (P- 6000, SCS Inc.) de 1000 a 4000 rpm / 60 s. Os filmes foram então secos a 100 ºC / 10 min e reticulados a 175 ºC / 120 min sobre uma placa quente (*hotplate*). No OTFT, empregou-se PVP:PMF a 1:5 e 16,4 *wt*. % para formar um filme a 2000 rpm por 60 s de espessura igual a 346 nm.

Eletrodos de Au com 95 nm de espessura foram depositados por *sputtering* DC (BAE 370, Balzers, EUA). Um filme de Ni:Cr com espessura igual a 5 nm foi necessário para aumentar a aderência do ouro sobre o substrato e o dielétrico orgânico. Todos os contatos foram definidos por fotolitografia, seguida de corrosão. Para tal, depositou-se AZ1518 (1,2 *μ*m, fotoresiste positivo, Clariant, NJ, EUA) por spin coating a 3000 rpm por 30 s. Após *pre-baking* a 80°C por 20 min, expôs-se as amostras através de uma fotomáscara de vidro/Cr a uma lâmpada UV de mercúrio (350 W) por 6 s em uma fotoalinhadora Karl Suss KG. A revelação foi realizada por imersão em AZ35 e água DI a 1:5 por 30 s. Finalmente, o *post-baking* foi a 100°C por 30 min. Filmes de Au foram corroídos em banho de iodeto de potássio (KI) e iodo (I_2) em água DI a 1 *μ*m/min e 30°C por 5 s. Filmes de Ni:Cr foram corroídos em nitrato cério (IV) amoniacal ($Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$) em ácido perclórico ($HClO_4$) e água DI a 60 nm/min e ca. 27°C por 10 s. O fotoresiste foi removido em solventes orgânicos, assim como na limpeza inicial. A máscara possui 8 OTFTs em uma área de 2,5×2,5 cm^2 com largura (*W*) de 300 mm e comprimentos (*L*) de 4 a 20 *μ*m.

Filmes de PBTTT-C14 (*poly(2,5–bis(3–tetradecyl–thiophen–2–yl)thieno[3,2–b] thiophene)*, Mn = 50 kg/mol, PD = 3, *Product Number*: 753971, *Sigma Aldrich*) foram processados a partir de uma solução de 6 mg/mL em *1,2–dichlorobenzene* (DCB, Mn = 147 kg/mol, HPLC, 99 %, *Product Number*: 240664, *Sigma Aldrich*), após agitação com barra magnética *overnight* e sem aquecimento. Por aproximadamente 1 h antes da deposição, esta solução foi aquecida a 100 °C, sem filtragem e depositada por *spin coating* a 600 rpm /

60 s. O filme obtido foi então tratado termicamente a 150 °C / 20 min sobre *hotplate* dentro de *glove box* em N_2.

Filmes orgânicos dielétricos foram estudados por espectroscopias Raman e de infravermelho (FTIR, *BIO-RAD QS-300 FTS-40*). Por sua vez, filmes orgânicos semicondutores foram investigados por espectrofotometria UV-visível (UV-vis, SHIMADZU UV–1650 PC), espectroscopia Raman (*Confocal Raman Microscope Alpha*300 *R*), microscopia de força atômica (MFA, *BRUKER NanoScope*® V *ScanAsyst*, área de 2×2 μm^2) e difração de raios X (DRX, SHIMADZU XRD 6000).

Curvas de corrente *vs.* tensão (*IxV*) e capacitância *vs.* tensão (*CxV,* 1 kHz e ± 1 V) foram obtidas a partir de um analisador de parâmetros semicondutores B1500A Keysight. A tensão de ruptura (E_{bd}) e a densidade de corrente de fuga ($J_{leakage}$) foram extraídas a partir das curvas IxV de capacitores. A constante dielétrica (*k*) foi calculada a partir do modelo do capacitor de placas paralelas aplicado às curvas *CxV*:

$$C = \frac{\varepsilon_0 * k * A}{d} \qquad (3),$$

onde ε_0 é a permissividade do vácuo, *A* a área das placas paralelas do capacitor e *d* a distância de separação das mesmas.

OTFTs foram estudados para de suas curvas *IxV*. A modulação de corrente ($I_{ON/OFF}$) foi definida como a razão entre o máximo (I_{ON}) e o mínimo (I_{OFF}) de corrente no canal. Empregou-se o método do valor máximo da transcondutância $g_{m,máx}$ no gráfico de g_m *vs.* V_{GS} com V_{DS} = -1 V para o cálculo da mobilidade dos portadores na região triodo, denominada $\mu_{p,TRI}$ [cm² / Vs]:

$$\mu_{p,TRI} = \frac{g_m}{C_{ox} * \frac{W}{L} * V_{DS}} \qquad (1),$$

onde $g_{m,máx}$ é a transcondutância máxima (extraída da curva transferencial) [A / V], C_{ox} a capacitância do dielétrico de porta por unidade de área [F / cm²], *W* a largura do canal [μm], *L* o comprimento do canal [μm], V_{DS} a tensão entre os eletrodos de dreno e fonte [V] e V_{GS} a tensão entre os eletrodos de porta e fonte [V]. Empregou-se o método da segunda derivada de I_{DS} por V_{GS} com V_{DS} = -1 V para o cálculo da tensão de limiar (V_T), onde I_{DS} é a corrente entre os eletrodos de dreno e fonte [A]. V_T correspondeu ao valor mínimo da segunda derivada neste gráfico. A inclinação da região de sublimiar *SS* [V / dec] foi igual ao valor máximo da derivada de inclinação de V_{GS} em relação ao $\log_{10} | I_{DS} |$ com $V_{GS} < V_T$ e V_{DS} = -1 V.

O aparato experimental para caracterização de sensores de gases era composto de uma câmara, um multiplexador, um analisador de parâmetros, rotâmetros, regulador de pressão, um misturador de gases, sensores de temperatura e umidade relativa (UR),

além de um cilindro de N_2 seco (alta pureza, Praxair). O analito aquoso em um borbulhador foi arrastado por um fluxo de N_2 para dentro da câmara. Um fluxo secundário de N_2 seco foi empregado para ajustar a UR. Solventes orgânicos foram dissolvidos a 10 ppm em água DI e arrastados para a câmara a 15 % de UR: metanol (MET, 0,79 g/mL, 99 %, Casa Americana, São Paulo, Brasil), etanol (ETA, 0,789 g/mL, 99,5 %, Aldrich), isopropanol (IPA, 0,785 g/mL, 99,7 %, Aldrich) e isoborneol (IB, 93 %, ACROS Organics, NJ, EUA). A resposta dos sensores foi monitorada através da corrente média em triodo para V_{DS} = -0.5 V e V_{GS} de 1 a -1 V. $\Delta X/X_0$ foi definido como a variação relativa e normalizada do parâmetro X (μ, V_T e I_{ON}) em relação ao valor inicial (X_0). Devido ao curto intervalo de varredura de V_{GS}, V_T foi aproximado pelo intercepto da aproximação linear de I_{DS} *vs.* V_{GS} com o eixo x.

3 I RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, foram realizadas análises morfológicas, estruturais e superficiais de filmes semicondutores. Através de análise UV-vis, obteve-se um pico de absorbância máxima em 552 nm (ver Figura 2).

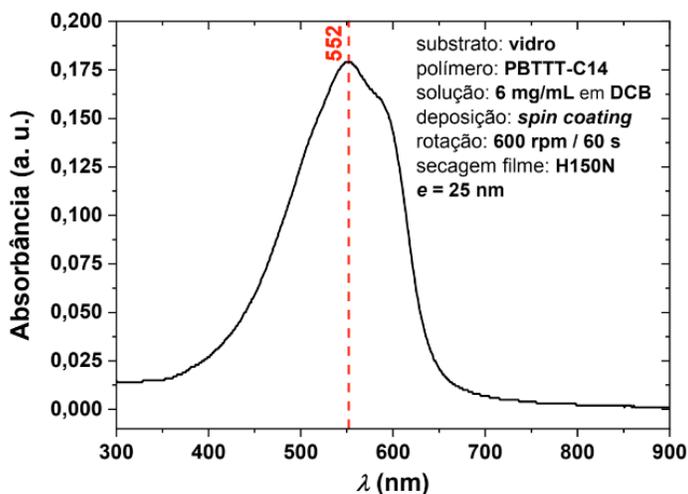



Figura 2. Espectro de absorbância *vs*. lambda para filmes de PBTTT-C14.

O segundo pico à direita do principal em ~585 nm, conhecido como ombro (ou *shoulder* em inglês), serviu de indicativo de uma estrutura molecular bem arranjada e da formação de terraços. Essas caraterísticas estão de acordo com a literatura [11]. Os valores de espessura e rugosidade RMS obtidos por MFA após secagem em *hotplate* a 150 °C (H150N) foram de 22 nm e 1,1 nm, respectivamente (ver Figura 3). São visíveis os terraços na superfície, reafirmando os resultados de UV-vis para este filme. Maiores detalhes sobre

espessura e rugosidade em função da secagem podem ser encontrados em [12].

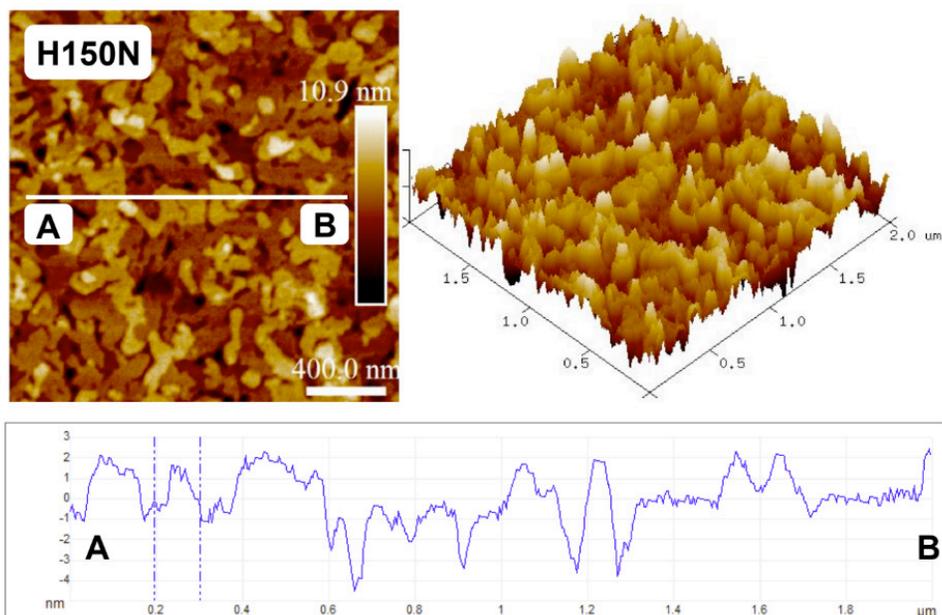



Figura 3. Micrografos de MFA da superfície de um filme de PBTTT-C14.

A partir do estudo de difração de raios X da Figura 4, foi possível obter uma distância entre planos (*d-spacing* em inglês) de ~2,22 nm (2θ ~= 4 °). Estes resultados também estão de acordo com a formação de terraços [11, 12].

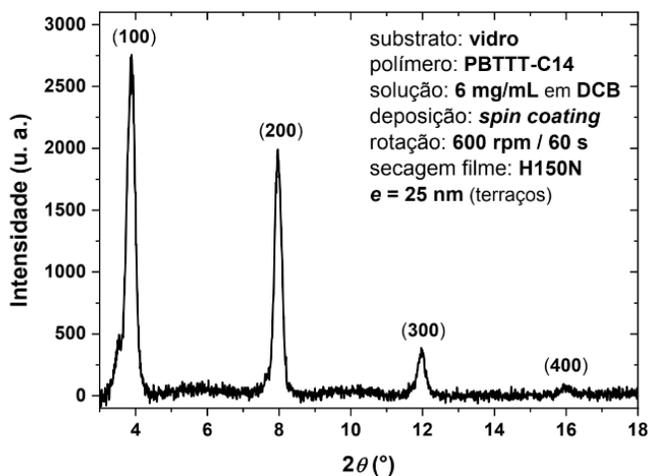



Figura 4. Espectro DRX para um filme de PBTTT-C14.

A espectroscopia Raman da Figura 5 apresentou bandas em 1489 e 1394 cm^{-1}, associadas com vibrações de alongamento (do inglês *stretching vibrations*) das ligações C=C e C-C no anel de tiofeno, respectivamente. Também foi visível uma banda em 1411 cm^{-1} atribuída ao alongamento de ligações C=C do anel tienotiofeno. Estes resultados estão de acordo com [13].

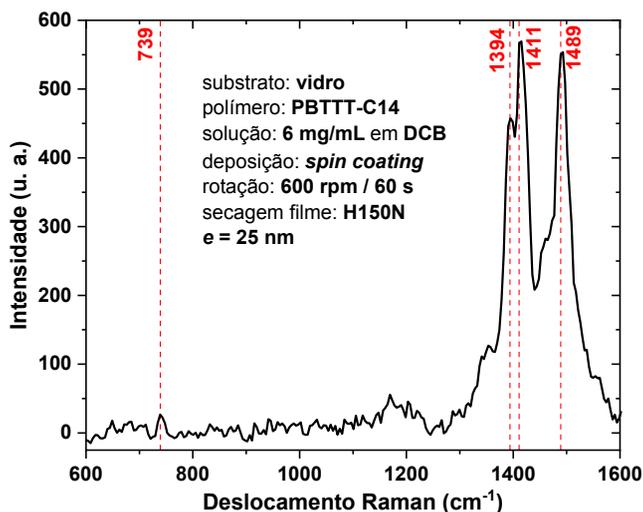



Figura 5. Espectroscopia Raman para um filme de PBTTT-C14.

Após validação do semicondutor orgânico PBTTT-C14, foi necessário o desenvolvimento de um dielétrico de porta reticulado (*crosslinked* em inglês) que garantisse o melhor desempenho elétrico dos OTFTs. Além disso, era necessário suportar a fotogravação dos eletrodos e a deposição do filme semicondutor. De acordo com os resultados de FTIR na Figura 6, filmes de PVP:PMF na proporção de 1:1 apresentaram uma forte presença de uma banda em 1481 cm^{-1} atribuída aos grupos CH_2 e CH_3 [14], bem como bandas em 2960 e 3410 cm^{-1} atribuídas à vibração de alongamento dos grupos CH e OH, respectivamente [15, 16]. Essas bandas tendem a diminuir e, em alguns casos, desaparecer com o aumento da proporção de PMF. Esses resultados apontam, portanto, para uma reticulação mais pronunciada na proporção de 1:5. Vale a pena ressaltar que, embora a reação química com PMF seja conhecida para o PVP [17], o resultado apresentado valida o processo empregado para reticulação do dielétrico [18].

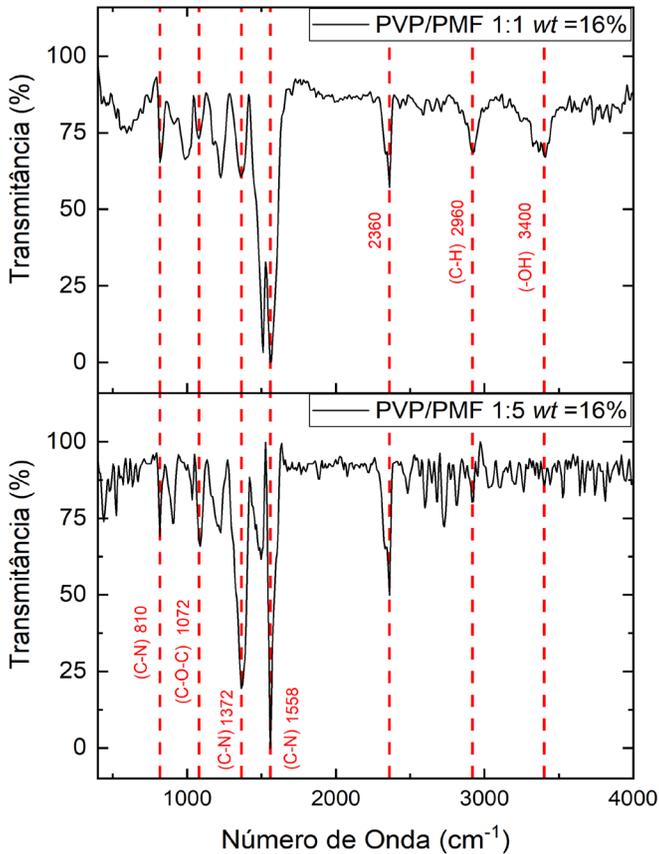



Figura 6. Espectroscopia FTIR para filmes de PVP:PMF.

As bandas típicas, no espectro Raman, das moléculas de PVP estão em 840 cm^{-1}, devido à deformação C–H fora do plano, e 1614 cm^{-1} relacionadas a ligações C–C no grupo fenil [19]. Ao aumentar a concentração de PMF em relação ao PVP, a intensidade da banda em 1614 cm^{-1} aumenta devido aos grupos C–N do anel de triazina no PMF [14]. Além disso, há um aumento das bandas em 1265 e 1452 cm^{-1} relacionadas aos grupos C–O–C [23, 24] e C–N [14, 20], respectivamente. Mais detalhes sobre este estudo podem ser encontrados em [18]. Assim como para FTIR, observa-se maior reticulação para proporções mássicas de PMF na solução maiores.

A reticulação demonstrada permitiu a fabricação de TFTs com eletrodos sob o semicondutor. Na Figura 7 são apresentadas as curvas transcaracterísticas e de saída dos OTFTs fabricados com o polímero semicondutor PBTTT-C14 (e ~ 25 nm) como camada ativa e PVP (PVP:PMF (1:5) com x_{ox} ~346 nm) reticulado como dielétrico de porta.

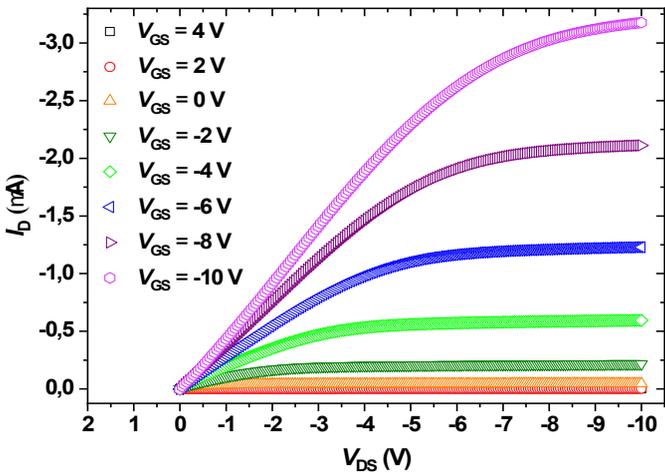
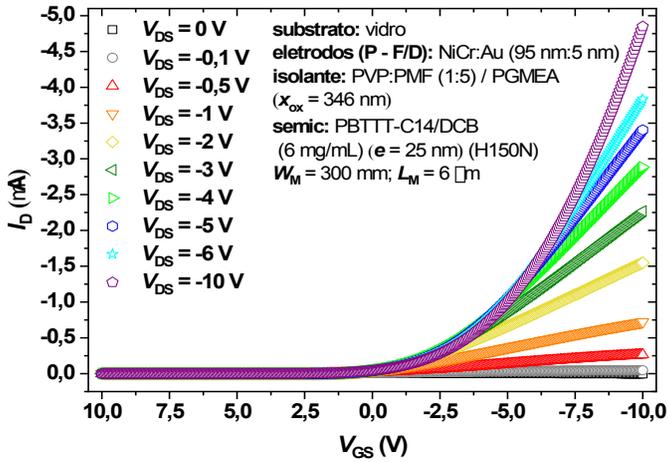



Figura 7. Curvas de *IxV* de OTFTs com PBTTT-C14 e PVP:PMF.

Os parâmetros elétricos extraídos a partir da caracterização elétrica dos OTFTs foram:

- capacitância por unidade de área de 32 F/cm^2;
- constante dielétrica de 4,9;
- corrente de fuga de 400 nA/cm^2 @ 0,05 MV/cm;
- V_T = 0,8 V;
- $\mu_{p,TRI}$ = 1,21×10^{-4} cm^2 / Vs;
- $I_{ON/OFF}$ = 29573; e

- SS = -0,8 V/dec.

A variação relativa e normalizada dos parâmetros elétricos de OTFTs em resposta a 10 ppm de álcool são apresentados na Figura 8. O dispositivo apresenta uma resposta superior a 40 % para μ em metanol e 20 % para I_{ON} e V_T em isoborneol. A grande maioria dos artigos sobre OTFTs de politiofeno na literatura focaram na sensibilidade a compostos nitrogenados (*e.g.* amônia e óxido nitroso) [21]. Neste trabalho, demonstrou-se que tais dispositivos apresentam potencial para detectar níveis inferiores a 1 ppm em água DI.

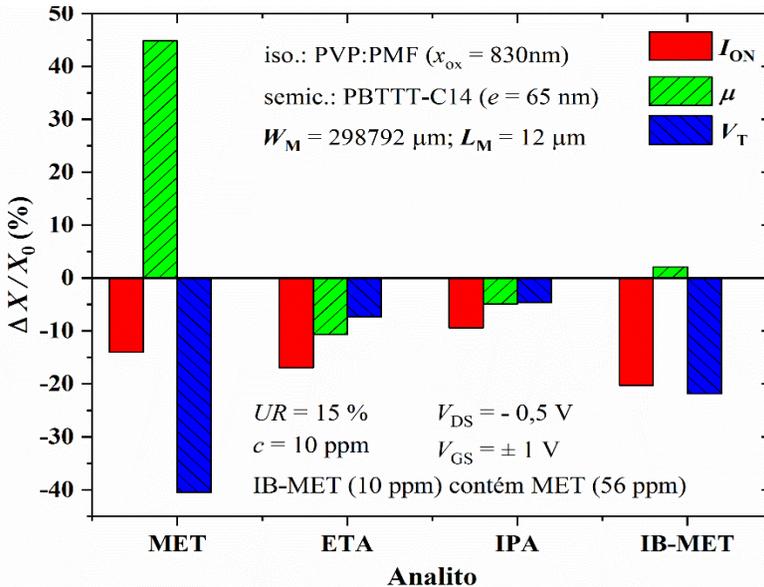



Figura 8. Resposta dos sensores de gás a 10 ppm de álcoois.

4 I CONCLUSÕES

Obtiveram-se estruturas em forma de terraços para o filme semicondutor, um indicativo de elevada mobilidade efetiva dos portadores de carga. Estudos de difração de raios-X confirmaram a presença de cristalinidade nos filmes de PBTTT-C14. Demonstrou-se através de estudos de UV-vis e Raman que os filmes obtidos apresentam uma estrutura molecular bem arranjada e que o tratamento térmico praticado foi eficiente, sem provocar nenhuma degradação química nestes.

A reticulação do dielétrico, verificada por espectroscopias FTIR e Raman, permitiu a fabricação de TFTs bottom gate bottom contact. PBTTT-C14, em conjunto com PVP, foram demonstrados sensíveis a álcoois para análise de água. Apesar da presença de uma ramificação a mais em relação a um dos analitos empregados neste trabalho, metilisoborneol é justamente um dos principais compostos liberados durante a decomposição das algas,

responsáveis pelo gosto e odor à água tratada.

REFERÊNCIAS

[1] Yun, H.J., et al. **Additive effect of poly(4-vinylphenol) gate dielectric in organic thin film transistor at low temperature process**. J Nanosci Nanotechnol, v. 13, n. 5, p. 3313-3316, 2013..

[2] Carim, A. and A. Bhattacharyya. **Si/SiO$_2$ interface roughness: structural observations and electrical consequences**. Applied Physics Letters, v. 46, n. 9, p. 872-874, 1985.

[3] Zhang, G., et al. **Modification of polymer gate dielectrics for organic thin-film transistor from inkjet printing**. Applied Physics A, v. 124, n. 7, p. 481, 2018.

[4] Lafkioti, M., et al. **Graphene on a hydrophobic substrate: doping reduction and hysteresis suppression under ambient conditions**. Nano Letters, v. 10, n. 4, p. 1149-1153, 2010.

[5] Zhang, X., et al. **Ultrasensitive Field-Effect Biosensors Enabled by the Unique Electronic Properties of Graphene**. Small, v. 16, n. 15, p. 1902820, 2020.

[6] Cavallari, M.R., et al. **On the performance degradation of poly(3-hexylthiophene) field-effect transistors**. IEEE Transactions on Device and Materials Reliability, v. 5, n. 3, p. 342–351, 2015.

[7] Cavallari, M.R., et al**. Enhanced sensitivity of gas sensor based on poly(3-hexylthiophene) thin-film transistors for disease diagnosis and environment monitoring**. Sensors, v. 15, n. 4, p. 9592–9609, 2015.

[8] M.R. Cavallari et al., "**Cross-linked polyvinyl phenol as dielectric for flexible bottom gate bottom contact transistors**," in 4th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), 2019, IEEE, pp. 1-3.

[9] García, D.C., et al. **Organic Dielectric Films for Flexible Transistors as Gas Sensors**. Journal of Integrated Circuits and Systems, v. 15, n. 2, p. 1-7, 2020.

[10] de Souza Braga, G., L. Giordano Paterno, and F. Josepetti Fonseca. **Performance of an electronic tongue during monitoring 2-methylisoborneol and geosmin in water samples**. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 171–172, n. –, p. 181–189, 2012.

[11] PANDEY, M., et al. **Rapid formation and macroscopic self-assembly of liquid-crystalline, high-mobility, semiconducting thienothiophene**. Advanced Materials Interfaces, v. 5, n. 6, p. 1700875, 2018.

[12] Eirez Izquierdo, J.E., M.R. Cavallari, and F.J. Fonseca. **Estudo de superfície e morfológico de filmes finos baseados no polímero semicondutor conjugado PBTTT-C14**, in Ciência e Tecnologia: Estudos sobre as Propriedades, Processamento e Produção de Materiais, E. Artemis, Editor. 2020: Brasil. p. 62-74.

[13] FURUKAWA, Y., et al. **Raman spectra of carriers in ionic-liquid-gated transistors fabricated with poly(2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene)**. Vibrational Spectroscopy, v. 85, p. 29-34, 2016.

[14] P. J. Larkin, M.P. Makowski, N.B. Colthup, and L.A. Flood, "**Vibrational analysis of some important group frequencies of melamine derivatives containing methoxymethyl, and carbamate substituents: mechanical coupling of substituent vibrations with triazine ring modes**," Vibrational Spectroscopy, v. 17, n. 1, p. 53-72, 1998.

[15] S. C. Lim et al., "**Hysteresis of pentacene thin-film transistors and inverters with cross-linked poly (4-vinylphenol) gate dielectrics**," Applied Physics Letters, v. 90, n. 17, p. 173512, 2007.

[16] Choe, Y.-S., et al. **Crosslinked polymer-mixture gate insulator for high-performance organic thin-film transistors**. Organic Electronics, v. 36, p. 171-176, 2016.

[17] Tozlu, C. and A. Mutlu. **Poly(melamine-co-formaldehyde) methylated effect on the interface states of metal/polymer/p-Si Schottky barrier diode**. Synthetic Metals, v. 211, p. 99-106, 2016.

[18] García, D.C., et al. **Organic Dielectric Films for Flexible Transistors as Gas Sensors**. Journal of Integrated Circuits and Systems, v. 15, n. 2, p. 1-7, 2020.

[19] Y. Ren et al., "**Two-dimensional Fourier-transform-Raman and nearinfrared correlation spectroscopy studies of poly (methyl methacrylate) blends: 2. Partially miscible blends of poly (methyl methacrylate) and poly (4-vinylphenol)**," Vibrational Spectroscopy, v. 23, n. 2, p. 207-218, 2000.

[20] D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, and J.G. Grasselli, "**Triazine [1,3,5]," in The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules**, Elsevier, San Diego, 1991, p. 300-302.

[21] Singh, A.K., A. Pandey, and P. Chakrabarti. **Poly[2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl) thieno [3,2-b] thiophene] Organic Polymer Based-Interdigitated Channel Enabled Thin Film Transistor for Detection of Selective Low ppm Ammonia Sensing at 25°C**. IEEE Sensors Journal, v. 20, n. 8, p. 4047-4055, 2020.

SOBRE O ORGANIZADOR

HENRIQUE AJUZ HOLZMANN - Professor da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Graduação em Tecnologia em Fabricação Mecânica e Engenharia Mecânica pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Mestre em Engenharia de Produção pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná Doutorando em Engenharia e Ciência do Materiais pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Trabalha com os temas: Revestimentos resistentes a corrosão, Soldagem e Caracterização de revestimentos soldados.

ÍNDICE REMISSIVO

A

B

C

D

E

F

I

L

Impactos das Tecnologias na Engenharia de Materiais e Metalúrgica 2

www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br
@atenaeditora
www.facebook.com/atenaeditora.com.br

Atena
Editora
Ano 2021

Impactos das Tecnologias na Engenharia de Materiais e Metalúrgica 2

www.atenaeditora.com.br
contato@atenaeditora.com.br
@atenaeditora
www.facebook.com/atenaeditora.com.br

Atena Editora
Ano 2021